MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1960
VIERTES HEFT
MIT 29 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 12. JULI 1960

II

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1960

Mikrochim. Acta

RESEARCH LABORATORY LIBRARY
AEI (RUGBY) LTD.
RUGBY.

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1960 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.–, DM 122.–, sfr. 124.90, $ 29.–, £10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1960 **Inhaltsverzeichnis** 4. Heft

Seite

Schulek, E., und **J. Laszlovszky.** Zur Frage der Zerstörung und Anreicherung in der Mikroanalyse 485

Witmer, F. J., and **J. H. Austin.** A New Spectrophotometric Method for the Micro Determination of Sulfuric Acid Esters in Sulfatide Fractions 502

Sawicki, E., and **T. W. Stanley.** Sensitive New Test for Aliphatic, Aromatic, and Heterocyclic Aldehydes 510

Pfeifer, V. Über die Extrahierbarkeit des Wolfram(VI)-rhodanids 518

Hirsjärvi, V. P., Birgit Salovius und **Maija Uosukainen.** Über die maßanalytische Bestimmung kleiner Eisenmengen. III 534

Pietsch, R. Metallfällungen mit aliphatischen Arsonsäuren 539

Bark, L. S., and **R. Catterall.** New Reagents for the Colorimetric Determination of Microgram Quantities of Nitrite 553

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest

Zur Frage der Zerstörung und Anreicherung in der Mikroanalyse

Von

E. Schulek und **J. Laszlovszky**

(Eingegangen am 28. Dezember 1959)

Wie in der praktischen Analyse im allgemeinen, bedeuten auch in der Mikroanalyse die Vorbereitungsarbeiten wie Aufschluß, Zerstörung, Anreicherung usw., oft die schwierigsten Probleme. Auch in der Literatur findet man hinsichtlich dieser Vorbereitungsverfahren meist nur allgemeine Richtlinien, und man darf eine sich auf alle Details erstreckende Vollkommenheit auf diesem Gebiete wohl auch kaum erwarten. In vorliegender Arbeit möchten wir deshalb zusammenfassend über unsere Erfahrungen mit den bei mikroanalytischen Bestimmungen gebräuchlichen, vorbereitenden Verfahren berichten.

Aufschluß- und Zerstörungsmethoden

Der erste Prozeß bei der Vorbereitung des Stoffes für die Untersuchung ist das Lösen bzw. der Aufschluß. Dabei dürfen nur dem jeweiligen Zweck entsprechend sorgfältigst gereinigte Chemikalien verwendet werden[38]. Außerdem ist es unserer Meinung nach besonders wichtig, daß *bei der Mineralisierung*, jedoch auch bei anderen Verfahren, *nur solche Stoffe verwendet werden dürfen, die nachträglich leicht entfernt werden* können. So verwenden wir zur Neutralisation mit Vorliebe Ammoniumhydroxyd, das — im Gegensatz zu den Alkalilaugen — bereits mit einfachen labortechnischen Verfahren rein dargestellt und das ebenso wie seine Salze leicht aus dem System entfernt werden kann.

Zur Reduktion sind Wasserstoffperoxyd, Äthylalkohol, Hydrazinsulfat oder Schwefelwasserstoff gut geeignet, und zur Oxydation halten wir aus den gleichen Gründen die Anwendung von Wasserstoffperoxyd, Ammoniumnitrat usw. für zweckmäßig. Dagegen vermeiden wir, wenn

nur irgend möglich, die Verwendung von Kaliumchlorat, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat oder Mangandioxyd.

Außer der entsprechenden Qualität der Reagenzien ist auch die richtige Wahl des Gefäßes besonders wichtig. *Vollkommen indifferente Gefäße gibt es nicht.* Man soll daher die zu untersuchende Substanz, besonders bei jenen Prozessen, bei denen auch das Gefäß energischen Einwirkungen ausgesetzt ist (Aufschlüsse, Zerstörungen usw.), nur möglichst kurze Zeit mit dem Gefäß in Kontakt bringen. Bei der Untersuchung von Metallspuren darf auch nicht vergessen werden, daß zahlreiche Metalle auf dem Wege des Ionenaustausches — bei längerem Stehen auch bei Raumtemperatur — in das Glasmaterial eindringen oder aus diesem herausgelöst werden können*.

Um Aufschlüsse möglichst rasch durchzuführen, wird nur die geringste, unbedingt notwendige Stoffmenge verwendet. Liegt die zu bestimmende Komponente in relativ hoher Konzentration vor, so wird für je eine Zerstörung zweckmäßigerweise nicht mehr als 0,1 g Substanz eingewogen.

Bei der Bestimmung von Stoffen, die in niedriger Konzentration vorhanden sind (z. B. Metallspuren), wird der Aufschluß bereits langwieriger sein, da größere Substanzmengen verwendet werden müssen. Auch in solchen Fällen gelingt es, Verunreinigungen mit Sicherheit vorzubeugen bzw. Verluste zu vermeiden, wenn man die notwendige Substanzmenge in kleineren Anteilen mineralisiert und diese Anteile, die nur relativ kurze Zeit mit dem Gefäß in Kontakt waren, nachträglich vereinigt. Auch hier soll die bei den einzelnen Aufschlüssen verwendete Teilmenge nicht mehr als 0,1 g betragen.

Der allgemein üblichen Einteilung entsprechend möchten wir die bei unseren Untersuchungen angewandten Aufschlußverfahren in zwei großen Gruppen behandeln:

I. Trockene Aufschlüsse

Die Mineralisierung durch Alkalischmelze verwendeten wir erfolgreich bei der Bestimmung organisch gebundener Halogene[1–4]. Wir führen die Alkalischmelze mit Kaliumhydroxyd durch, da dieses bei relativ niedrigen Temperaturen schmilzt und im allgemeinen reiner ist als Natriumhydroxyd. Bei der Bestimmung sehr geringer Mengen Bromid oder Jodid ist es aber zweckmäßig, den Brom- bzw. Jodgehalt des verwendeten Kaliumhydroxyds vorher zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen[3].

Falls ein organischer Stoff zerstört werden soll, ist es zweckmäßig, 0,1 g organische Substanz mit 2 g Kaliumhydroxyd aufzuschließen. Falls es bei

* Diesbezügliche eingehende Untersuchungen wurden von Herrn Dr. *O. Szakács* durchgeführt, die in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden.

Bestimmungen in Organen[3] nicht um die Verteilung der gesuchten Komponente, sondern um deren Gesamtmenge im Organ geht (z. B. Jodgehalt der Schilddrüse usw.), wird das auspräparierte und von den anhaftenden Gewebspartien sorgfältig befreite Organ mit der Schere in kleine Stücke zerschnitten und pro 0,1 g frisches Organ mit 1 bis 2 g Kaliumhydroxyd in einem Becherglase auf dem Wasserbade verflüssigt. Das so verflüssigte Organ kann nun in einen Meßkolben gespült werden, aus dem man dann zur Zerstörung genau gemessene Teile entnimmt. Die Einhaltung des Verhältnisses der zu zerstörenden Substanz zum Kaliumhydroxyd 1 : 20 ist nicht nur deshalb notwendig, weil so eine verhältnismäßig rasche Mineralisierung erreicht werden kann, sondern auch deshalb, weil bei der Alkalischmelze auch Tröpfchenverluste durch Versprühen der schäumenden alkalischen Flüssigkeit entstehen können. Dieser Verlust ist jedoch bei vorsichtigem Arbeiten so gering, daß er keinen meßbaren Fehler verursacht, da ja die Menge der zu untersuchenden Substanz bloß 5% der Lauge ausmacht und die Menge des zu bestimmenden Halogens in dieser Substanz in der Größenordnung von 0,1% oder auch darunter liegt.

Bei manchen Verbindungen, die das Halogen in lockerer Bindung enthalten, und besonders bei halogenhaltigem Organmaterial wird die Substanz noch vor der Alkalischmelze mit grob gepulvertem Kaliumhydroxyd vermischt, mit wenig dest. 96%igem Alkohol, eventuell dest. Propylalkohol übergossen und zur Trockene eingedampft. Schwächer gebundene Halogene werden bei diesem Prozeß abgespalten und liegen dann im Rückstand als Kaliumhalogenid vor.

Die Kalischmelzen der mit Alkohol auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampften Proben führen wir im Nickeltiegel durch[1–4]. Dessen Inhalt wird vorerst etwa 5 cm über der Flamme eingetrocknet, dann vorsichtig in der Flamme unter Umschwenken geschmolzen und so lange erhitzt, bis man eine kohlefreie Schmelze erhält, die man über die Tiegelwandung verteilt. Nach Abkühlen wird die Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung durch ungefähr 0,5 g vorher mit 10- bis 20%iger Natronlauge behandelte (merzerisierte) Watte in einen 200-ml-Stehkolben filtriert. Das Filtrat wird gegen Methylrot neutralisiert. Die Schmelze enthält nämlich infolge Korrosion des Tiegels auch geringe Mengen Nickelhydroxyd und kann auch Eisenhydroxyd enthalten, wenn z. B. tierische Organe mineralisiert wurden. Diese Metalloxyde werden bei Filtration durch die merzerisierte Watte abgefangen. Die Baumwollfaser quillt bei der Merzerisierung auf, ihre Oberfläche wird infolgedessen aktiver und hält Metalloxyde quantitativ zurück.

Bei der Alkalischmelze stickstoffhaltiger organischer Verbindungen muß auch mit der Bildung von etwas Nitrit gerechnet werden, die beim Ansäuern der Lösung entstehende salpetrige Säure verursacht jedoch Jodverluste. Diese Gefahr kann beseitigt werden, wenn man die erkaltete Schmelze mit etwas analytisch reiner Glukose erneut schmelzt, wobei das Nitrit zu Stickstoff reduziert wird.

Bezüglich der Bestimmung der einzelnen Halogene verweisen wir auf frühere Publikationen. Im allgemeinen möchten wir hiezu nur bemerken, daß sich zur Bestimmung des Jods unseres Erachtens die Verfahren von *Winkler*[5] bzw. von *Winkler* und *Schulek*[6] und für die Bestimmung des Broms die Bromcyanmethode[3, 7] am besten eignet. Zur Chlorbestimmung verwenden wir die Volhardsche Methode, deren

Fehler im Makromaßstab auf befriedigende Weise beseitigt werden konnten[8]. Man kann auch das isolierte AgCl auf jodometrischem Wege[9] bestimmen.

Aus flüchtigen halogenhaltigen Verbindungen (C_2H_5Cl, $CHCl_3$, CCl_4) können die Halogene oft schon durch einfache Verseifung abgespalten werden[45].

In eine 25-ml-Eprouvette wird 1 g granuliertes Kaliumhydroxyd eingetragen, die Proberöhre beim oberen Drittel zu einer Kapillare von etwa 3 mm Durchmesser ausgezogen. Der obere Teil der Eprouvette wird nun so abgesprengt, daß eine etwa 2,5 bis 3 cm lange Kapillare zurückbleibt. Auf das feste Kaliumhydroxyd pipettiert man 5 bis 8 ml n-Propylalkohol, bedeckt mit dem zu einer Kappe verschmolzenen Oberteil der Eprouvette und wägt auf 0,1 mg genau ab.

Die entsprechende Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit wird nun mit Hilfe einer ausgezogenen Pipette, die in 0,01 ml geteilt ist, in die kapillare Öffnung der gewogenen, Kaliumhydroxyd und Propylalkohol enthaltenden Proberöhre pipettiert und deren Gewicht mitsamt der Kappe erneut auf 0,1 mg genau bestimmt. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen ergibt das Gewicht der einpipettierten Substanz.

Bei der Untersuchung fester Stoffe stellt man von diesen vorher eine (möglichst n-propylalkoholische) Lösung bekannter Konzentration her und pipettiert dann eine genau bekannte Menge dieser Lösung (1,00 bis 5,00 ml) in die bereits vorbereitete, KOH enthaltende Proberöhre.

Die zugeschmolzene Proberöhre wird nun so lange geschüttelt, bis sich das Kaliumhydroxyd gelöst hat, und hierauf in ein kochendes Wasserbad eingelegt.

Dieses Verfahren verwenden wir, wenn sich bei der Alkalischmelze flüchtige Halogenverbindungen bilden können und das erwähnte Eindampfen mit Lauge und Alkohol keine genügende Sicherheit bietet. Zur Abspaltung des Halogens aus stabilen, ringsubstituierten Chlorderivaten, wie Hexachlorhexan, p-Chloracetanilid usw., behandelt man deren amylalkoholische Lösung mit Natriummetall. Die Analytik der letztgenannten Verbindung wurde im Landesinstitut für Hygiene durch *G. Vastagh*[43] ausgearbeitet.

Zur Bestimmung wird der zu untersuchende Stoff in einem 100-ml-Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler in 10 ml Amylalkohol gelöst; in die Flüssigkeit trägt man etwa 0,5 g in Stücke zerschnittenes Natriummetall ein. Der Kühler wird aufgesetzt und der Kolbeninhalt über kleiner Flamme $^1/_2$ Stunde in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen gießt man die Lösung in einen reinen Nickeltiegel und spült Kühler und Kolben mit wenig Wasser nach. Den Inhalt des Tiegels dampft man auf dem Wasserbade unter Zuhilfenahme eines Luftstromes ein. Der Rückstand wird mit 2 g festem Kaliumhydroxyd über kleiner Flamme vorsichtig geschmolzen und so lange erhitzt, bis das Schäumen vollkommen aufgehört hat.

Die Alkalischmelze kann auch zur Mineralisierung schwefelhaltiger Verbindungen vorteilhaft verwendet werden. Da Sulfonatschwefel im Laufe des Schmelzprozesses größtenteils zu Sulfit und zu einem nicht

geringen Anteil sogar zu Sulfid reduziert wird, versetzt man das alkalische Filtrat mit etwas 30%igem Wasserstoffperoxyd, erwärmt die alkalische, peroxydhaltige Flüssigkeit längere Zeit auf dem Wasserbade und vertreibt den Peroxydüberschuß schließlich durch Kochen. Danach kann die Bestimmung des Sulfats folgen.

Auch die Veraschung mit Soda[2,10] halten wir für ein gut brauchbares Mineralisierungsverfahren. Zur Bestimmung organischer Chlor- und Bromderivate ist es noch besser geeignet als die Schmelze mit Kaliumhydroxyd, beansprucht jedoch eine ziemlich langwierige Arbeit.

Bei dieser Methode[10] werden die entsprechenden Mengen organischer Halogenverbindung im Platintiegel mit der 10- bis 20fachen Menge kalzinierter, chlorfreier Soda mit Hilfe eines dünnen Glasstäbchens vermischt und durch vorsichtiges Erwärmen (bei beginnender Rotglut) verkohlt. Der Rückstand wird mit wenig Wasser ausgelaugt und durch ein vorher angefeuchtetes Papierfilter von 6 cm Durchmesser filtriert. Das Filter wird nach Abtropfen der Flüssigkeit in einem Tiegel getrocknet und vorsichtig verascht. Falls Kohlepartikel zurückbleiben, wird der Rückstand in wenig Wasser gelöst, durch ein kleines Papierfilter erneut filtriert, das Filter getrocknet, verascht und bis zum Verschwinden der Kohlepartikeln geglüht. Nötigenfalls wird dieses Verfahren nochmals wiederholt.

In der organischen Elementaranalyse wird das Zerstörungsverfahren nach *Carius* bzw. seine modifizierte Form auch heute noch vielfach verwendet. In früheren Mitteilungen[11,12] schlugen wir für die Mineralisierung halogen- und schwefelhaltiger organischer Stoffe eine der Berthelotschen Kalorimeterbombe ähnliche Bombe vor, die auch seither zur Lösung zahlreicher analytischer Aufgaben erfolgreich angewandt werden konnte.

Wir verwenden dieses Mineralisierungsverfahren zur Bestimmung von Halogenen nur dann, wenn in größeren Mengen organischer Substanz wenig Halogen — so z. B. der Jodgehalt von Lebertran, der Halogengehalt von Erdölen — bestimmt werden soll. In diesen Fällen wird die größere Probemenge in kleineren Anteilen (1 g) verbrannt; die mineralisierten Teilmengen werden vereinigt weiterverarbeitet[39]. Die Methode kann natürlich auch zur Mikrobestimmung bei Verbindungen mit größerem Halogengehalt herangezogen werden, wenn die Substanz mit einem halogenfreien organischen Stoff verdünnt wird. Allerdings bedient man sich in solchen Fällen besser des besonders einfachen und genauen Mikroverfahrens von *Schöniger*[40].

Bei Durchführung des Bombenverfahrens[11,12] wird die entsprechende Menge des zu untersuchenden Stoffes in den Platinbehälter der Bombe eingewogen und das Gewicht — bei Bestimmung von Halogenen* — mit

* Das Verfahren eignet sich wegen der Korrosionsgefahr der Bombe nur zum Aufschluß von Halogen in Mikromengen (höchstens 1 bis 2 mg) enthaltenden organischen Stoffen oder Stoffmengen! In solchen Fällen ist aber das Verfahren unentbehrlich.

reinem halogenfreiem Paraffinöl auf 0,7 bis 0,8 g ergänzt, wobei darauf zu achten ist, daß das Paraffinöl die Substanz gut durchtränkt. Da Paraffinöl in der Regel Schwefel enthält, wird die eingewogene Substanz bei Schwefelbestimmungen mit einem schwefelfreien Stoff (Zucker usw.) verdünnt und mit einigen Tropfen eines schwefelfreien Öls (Olivenöl usw.) fixiert. Die beiden Pole der Armatur werden mit einem 0,04 mm starken Platindraht verbunden. Der an diesen Platindraht gebundene Baumwollfaden reicht in das im Gefäß befindliche Paraffinöl und ist mit diesem durchtränkt. Bei Halogenbestimmungen wird als Absorptionsflüssigkeit frisch dest. schweflige Säure, bei Schwefelbestimmungen 10 ml 3%ige, frisch hergestellte Wasserstoffperoxydlösung eingefüllt und die Bombe dann verschlossen.

Schliff, Dichtungsring und Gewinde der Bombe werden mit reinem Vaselin dünn eingefettet. Die Bombe wird nun mit Sauerstoff von 25 bis 30 Atm. gefüllt und dann unter Wasser gezündet. Nach der Verbrennung (Explosion) wird die Bombe abgekühlt, nach 5 bis 6 Minuten durchgeschüttelt und dann das Ventil vorsichtig geöffnet. Bei Verbrennung von Schwefelverbindungen werden die durch das Ventil entweichenden Gase durch Wasserstoffperoxyd enthaltende Bariumchloridlösung geleitet, um sicherzugehen, daß die schwefligen Gase durch die in der Bombe befindliche Flüssigkeit tatsächlich absorbiert wurden. Wir konnten im Laufe zahlreicher Versuche in keinem einzigen Falle Sulfatreaktion feststellen, die Absorption der Gase in der Bombe ist also vollständig. Die Bombe wird nun geöffnet und ihr Inhalt in ein für die weiteren Arbeiten entsprechendes Gefäß gespült.

Schließlich möchten wir eine der einfachsten Methoden zur trockenen Veraschung, die Verbrennung, erwähnen. Die Verbrennung organischer Stoffe in Porzellan- oder Quarztiegeln wird oft auch zur Mikrobestimmung von Schwermetallen vorgeschlagen. Erfahrungsgemäß ist dies jedoch kein geeignetes Verfahren. Die bei der Verbrennung entstehenden Metalloxyde können leicht in die Glasur des Porzellantiegels oder in die Wandungen des Quarztiegels „eindringen", da beide Materialien infolge ihres Kieselsäuregehalts sauren Charakter haben und daher Metalloxyde lösen. Bei flüchtigen Metallen kommt die Verbrennung überhaupt nicht in Frage.

Zur Zerstörung schwermetallhaltiger organischer Stoffe greift man sowohl nach unseren eigenen als auch nach den Erfahrungen zahlreicher anderer Autoren am zweckmäßigsten zu nassen Aufschlußverfahren.

II. Aufschluß auf nassem Wege

a) Zahlreiche „nasse" Zerstörungs- und Mineralisierungsverfahren sind aus der Literatur bekannt und begegnen immer größerem Interesse. Ein sehr altes, jedoch bei kriminalistischen Untersuchungen auch heute noch verwendetes Verfahren ist der Aufschluß mit Kaliumchlorat-Salzsäure nach *Fresenius* und *Babo*[13]. Ziemlich verbreitet sind auch die Neumannschen Aufschlußmethoden mit Salpetersäure, Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd[14,21,2], Salzsäure-Salpetersäure, Schwefelsäure-Salpetersäure sowie mit Perchlorsäure oder Perchlorsäure-Schwefelsäure.

Die Zerstörung mit Salpetersäure verläuft oft sehr langsam, da die Temperatur des Gemisches 100° C kaum übersteigt. In vielen Fällen gelingt es überhaupt nicht, vollständig mineralisierte Lösungen zu erhalten. Um vieles intensiver wirkt das Gemisch von Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd (wahrscheinlich Peroxysalpetersäure). Obzwar die Zerstörung auch in diesem Falle kaum über 100° C vor sich geht, wirken die beiden Oxydationsmittel gemeinsam dennoch energischer als jedes für sich. Diese Methode wird hauptsächlich bei Schwefelbestimmungen verwendet[2,14,21]. Ein Nachteil der Methode ist, daß für jede Mineralisierung beträchtliche Mengen an Reagenzien notwendig sind. Eine wesentliche Verbesserung erfuhr dieses Verfahren durch den von *Erdey* und *Jankovich* bzw. von *Bethge* konstruierten Zerstörungsapparat, der in einem geschlossenen System mit zirkulierender Zerstörungsflüssigkeit arbeitet[15,17]. Die Zerstörung in geschlossenem System wurde übrigens früher auch durch *Schulek* und *Floderer* vorgeschlagen[25]. Auf diese Weise kann nicht nur die Zerstörung flüchtiger Bestandteile mit Sicherheit durchgeführt, sondern durch den Zirkulationsprozeß auch eine beträchtliche Einsparung an Reagenzien erzielt werden.

Zur Beschleunigung der Oxydation wird auch der Aufschluß mit Chromschwefelsäure (Schwefelsäure-Kaliumbichromat) bzw. Schwefelsäure-Kaliumpermanganat vorgeschlagen. Auch Aufschlußverfahren mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd, Schwefelsäure-Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure-Perchlorsäure werden verwendet.

Für die Zerstörung mit Perchlorsäure wurde das Interesse hauptsächlich in den letzten Jahren größer. Sie wurde neuerdings durch *Harvay, C. Diehl* und *Frederick Smith* besonders eingehend untersucht[16]. Die oxydative Wirkung läßt sich durch Erhöhung der Temperatur und der Konzentration der Perchlorsäure steigern. Zu diesem Zwecke wird die Perchlorsäure mit konz. Schwefelsäure gemischt. Die Zerstörung wird in dem oben erwähnten geschlossenen Apparat durchgeführt[17]. Zur Beschleunigung und zur Erhöhung der Wirksamkeit wird auch die Verwendung von Vanadium-, Molybdän- bzw. Chromkatalysatoren vorgeschlagen[16]. Abgesehen von der Explosivität der Perchlorsäure halten wir diese Zerstörungsmethode bei der Bestimmung von Metallspuren besonders wegen der Katalysatoren für bedenklich.

Wir möchten an dieser Stelle erneut auf das eingangs bereits erwähnte Prinzip hinweisen, daß unserer Meinung nach ausschließlich die Verwendung solcher Chemikalien zweckmäßig ist, die aus dem System leicht entfernt werden können. Die Anwendung von Chromschwefelsäure bzw. des Zerstörungsgemisches aus Schwefelsäure und Kaliumpermanganat oder der Katalysatoren scheint uns bei der Bestimmung von Schwermetallspuren nicht zweckmäßig zu sein.

Besonders vielseitig kann aus der Reihe der erwähnten Zerstörungsflüssigkeiten das aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd bestehende Gemisch verwendet werden, mit dem sich die meisten organischen Stoffe innerhalb weniger Minuten vollständig mineralisieren lassen[2,18–21]. Da die Zerstörung nur kurze Zeit beansprucht, ist ein Aufschluß der Innenwandungen der verwendeten Gefäße (z. B. Kjeldahl-Kolben) praktisch nicht zu befürchten. Die verwendete Schwefelsäure kann durch Destillation einfach gereinigt werden[38] und das im Handel erhältliche, analytisch reine Wasserstoffperoxyd entspricht im allgemeinen allen Anforderungen (seine Reinigung durch Destillation ist dabei gleichfalls keine schwierige Aufgabe). Es ist daher bei diesem Verfahren möglich, die Zerstörung mit reinsten Chemikalien durchzuführen. Ein weiterer Vorteil besteht auch darin, daß die Zerstörung in einem relativ kleinen Volumen durchgeführt werden kann (im allgemeinen werden 3 bis 5 ml konz. Schwefelsäure verwendet), und auch das Schäumen der Flüssigkeit ist um vieles geringer als bei anderen Gemischen.

Es dürfte nicht überflüssig sein, auch kurz darauf einzugehen, welchen Einfluß das Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd-Gemisch auf den Oxydationsgrad der einzelnen Metalle ausübt[2]. Bei der Zerstörung oxydiert die *konz. Schwefelsäure* das Cu(I) zu Cu(II), das Hg(I) zu Hg(II), das Fe(II) zu Fe(III) und das Sn(II) zu Sn(IV). Gold wird nicht oxydiert bzw. scheidet sich aus Goldverbindungen metallisches Gold aus. Unverändert bleiben auch As(III) und (V), Sb(III), Cr(III) und (V), Mn(II), Co(II), Ni(II) und Tl(I). Dies gilt bei der Zerstörung mit *Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd* insoweit, daß hierbei Tl(III) zu Tl(I) reduziert, As(III) und Sb(III) hingegen zu As(V) bzw. Sb(V) oxydiert werden. Die beiden letzteren Elemente lassen sich mit Reduktionsmitteln, vorzugsweise mit Hydrazinsulfat, wieder in die dreiwertige Form überführen, die durch Schwefelsäure nicht oxydiert wird. Diese sich bei den einzelnen Metallen abspielenden Redoxprozesse können zu Trennungen besonders vorteilhaft ausgenützt werden. Über die interessanten Ergebnisse der sich mit dieser Frage eingehend beschäftigenden Untersuchungen berichten wir an anderer Stelle[41].

Bei der Zerstörung flüchtiger Metallverbindungen muß dieses Verfahren natürlich abgeändert werden. So werden organische Stoffe, die auch Arsenhalogenide enthalten, in einem dauernd oxydierenden, das heißt also Wasserstoffperoxyd enthaltenden Medium (konz. Schwefelsäure + konz. Wasserstoffperoxyd) oder in einem geschlossenen System zerstört[23,24].

Die Zerstörung von Quecksilberverbindungen wird nur durch die Gegenwart von Halogenen ungünstig beeinflußt. Man zerstört daher in solchen Fällen in einem geschlossenen System und bringt die im Laufe der Zerstörung überdestillierte Flüssigkeit nötigenfalls durch den kleinen

verschließbaren Trichter am Apparat wieder in das Reaktionsgemisch zurück. Aus dem Gemisch des Destillats und der im Zerstörungskolben verbliebenen Flüssigkeit wird das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als HgS gefällt, der Niederschlag halogenfrei gewaschen und erneut zerstört[25,26].

Das aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd bestehende Zerstörungsgemisch ist natürlich nicht für alle Stoffe gleich gut geeignet. Bei der Zerstörung von Kohlehydraten und Fetten ist es zweckmäßig, die Mineralisierung durch Vorbehandlung mit 30%iger Salpetersäure einzuleiten[2]. Dabei werden die Kohlehydrate zu einfacheren Verbindungen (z. B. Oxalsäure usw.) abgebaut und die Fette bei der nachfolgenden Zerstörung für die Schwefelsäure leichter zugänglich. Die Mineralisierung wird nach der Vorbehandlung mit Salpetersäure mit einem aus Schwefelsäure-Salpetersäure und später Schwefelsäure-Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd bestehenden Gemisch beendet, wobei man schließlich zu einer rein schwefelsauren Lösung gelangt[2,22,27].

Die Zerstörung mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd wird wie folgt durchgeführt:

Bei der Einwaage kann man sich je nach der Natur des zu untersuchenden Stoffes mehrerer Methoden bedienen. Feste organische Verbindungen werden — sofern die Einwaage um 0,1 bis 0,5 g liegt — in einer aus reiner Zellulose hergestellten kleinen Papierhülse abgewogen. Zu diesem Zwecke eignet sich in der Regel eine unbedruckte Zigarettenhülse guter Qualität, die mit der Schere vom Mundstück abgeschnitten und an einem Ende mit der Pinzette umgebogen wird (Gewicht etwa 20 mg). Die so hergestellte Hülse darf wegen der Hygroskopizität des dünnen Papiers mit der Hand nicht berührt werden. Die in einem Wägegefäß mit eingeschliffenem Deckel abgewogene Hülse wird nun mit der Pinzette auf den Stiel eines geeigneten kleinen Trichters gezogen, durch diesen mit der auf einer Handwaage auf 0,01 g genau abgewogenen Substanz beschickt und ihr Gewicht nun auf 0,1 mg genau erneut bestimmt.

Fette Stoffe, wie Salben oder Pflaster, werden auf einer kleinen, mit Paraffin durchtränkten Papierscheibe oder in einem aus dünnwandigem Glasrohr hergestellten kleinen Wägezylinder eingewogen.

Die eingewogene Substanz wird nun in einen Kjeldahl-Kolben entsprechender Größe gebracht und, falls wenig organische Substanz vorhanden ist, mit 3 ml konz. Schwefelsäure und 2 bis 3 ml konz. Wasserstoffperoxyd übergossen. Um einer Verzögerung des Siedens und eventuellem Stoßen der Flüssigkeit vorzubeugen, werden 1 oder 2 Glasperlen aus Jenaer Glas* in die Flüssigkeit eingetragen und der Inhalt des in schiefer Stellung fixierten Kolbens nach Abklingen der anfangs stürmischen Reaktion unter einem gut ziehenden Abzug in lebhaftem Sieden gehalten. Falls sich die Flüssigkeit bräunt, werden mit Hilfe einer Pipette weitere 1 bis 2 ml konz. Wasserstoffperoxyd in die heiße Lösung eingetragen; die Zugabe von Wasserstoffperoxyd wird so oft wiederholt, bis eine vollkommen klare, farblose Flüssigkeit ent-

* Die im Handel befindlichen, aus Natronglas hergestellten Glasperlen werden bei diesem Verfahren in bedeutendem Maße aufgeschlossen!

steht, die dann bis zum Erscheinen von Schwefelsäuredämpfen im Sieden gehalten wird.

b) *Größere Mengen organischer Stoffe* müssen[2] unter anderem bei toxikologischen Untersuchungen zerstört werden, bei denen es darum geht, Schwermetalle, Arsen oder Antimon in Harn, Magensaft oder auch in verschiedenen Nahrungs- bzw. Futtermitteln zu bestimmen. In diesen Fällen ist die Menge der zu zerstörenden organischen Substanz oft ziemlich beträchtlich. So müssen nicht selten 0,1 bis 0,5 l Harn, 50 bis 100 g Nahrungsmittel (Mehl, Brot, Gebäck, Zucker, Fruchtmus, Melassesirup) zerstört werden. An Fleisch und Fetten muß mit Mengen zwischen 10 und 50 g gerechnet werden. Um ähnliche Mengen handelt es sich auch bei der Untersuchung von Nährböden (bei der Herstellung von Penicillin oder Streptomycin), bei Fermentsäften, Abwässern, Kanalschlamm usw.

Solche Mengen organischer Stoffe können in einem Gang natürlich keinesfalls mineralisiert werden, da man einerseits schon wegen des starken Schäumens der Flüssigkeit keinen entsprechend großen Kolben anwenden kann, anderseits aber würde die Mineralisierung allzu lange Zeit in Anspruch nehmen, ein Umstand der unseren Erfahrungen nach unbedingt vermieden werden muß.

Wir halten für solche Zwecke die sogenannten umgekehrten Zerstörungsmethoden für geeignet und geben hierfür im folgenden eine kurze Beschreibung[2,21].

Man kann größere Mengen der organischen Substanz in einem 2-l-Erlenmeyerkolben mit 50 ml Wasser und 50 ml 68%iger Salpetersäur übergießen und das Gemisch für längere Zeit (6 bis 8 Stunden) beiseite, eventuell auf ein Kochendes-Wasser-Bad stellen. Die Kohlehydrate werden dabei größtenteils zu Oxalsäure abgebaut. Nach Abklingen der anfangs stürmischen Reaktion wird der Kolbeninhalt bis auf etwa 50 ml eingeengt, erneut mit 50 ml Salpetersäure versetzt und wiederum eingeengt. Dieses Verfahren wird vier- bis fünfmal wiederholt. Das nun schon großteils zerstörte Reaktionsgemisch wird nun in kleineren Anteilen in den Zerstörungskolben eingetragen, der mit einem Gemisch aus 25 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml konz. Salpetersäure beschickt ist. Der Siedepunkt dieser Nitriermischung liegt nur wenig über 100° C. Während das zu zerstörende Gemisch in den Kolben eingetragen wird, soll sein Inhalt in lebhaftem Sieden gehalten werden. Während des ganzen Prozesses ist darauf zu achten, daß sich der Kolbeninhalt höchstens bräunt, jedoch keine Ausscheidung von Kohlepartikeln eintritt. Sollte es dennoch zu einer Schwärzung des Kolbeninhalts kommen, so muß auf geeignete Weise weitere Salpetersäure in den Kolben eingetragen werden. Zum Spülen des zur vorbereitenden Zerstörung benutzten Erlenmeyerkolbens verwendet man 50%ige Salpetersäure, eventuell ein wenig dest. Wasser. Falls sich fette Substanzen bei der vorbereitenden Zerstörung ausscheiden, werden diese in Chloroform gelöst und in die Nitriermischung eingetragen.

Nachdem die Zerstörung mit Salpetersäure beendet ist, wird der Inhalt des Zerstörungskolbens bis zum Erscheinen von Schwefelsäuredämpfen in

lebhaftem Sieden gehalten. Wenn sich die Schwefelsäure noch bräunt, wird je nach Bedarf noch etwas Salpetersäure oder 30%iges Wasserstoffperoxyd in das Reaktionsgemisch eingetropft.

Mit dem beschriebenen Verfahren können Mengen bis zu 200 g Mehl, Kleie, Fleisch usw. auf verhältnismäßig einfache Weise zerstört werden. Die Zerstörung so großer Stoffmengen beginnen wir in einem Erlenmeyerkolben von 5 l Fassungsvermögen. Auf dem Wasserbade tritt bereits nach 1 Stunde Verflüssigung ein. Von den einzelnen Reagenzien werden natürlich entsprechend größere Mengen verwendet.

Da der Siedepunkt der Nitriersäure nur wenig über 100° C liegt, ermöglicht diese Methode die Durchführung länger dauernder Prozesse bei relativ niedriger Temperatur, so daß die Glasgeräte nicht in dem Maße angegriffen werden, wie dies bei höheren Temperaturen der Fall wäre.

Als zweite mögliche Methode schlagen wir vor, die in dest. Wasser suspendierte Probe oder das mit Salpetersäure nach dem oben beschriebenen Verfahren vorbehandelte Gemisch in kleineren Anteilen in einem mit 1 bis 2 ml konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd beschickten kleineren Kolben zu zerstören, wobei von Zeit zu Zeit auch Salpetersäure in den Kolben eingetragen wird. Bei dieser relativ längere Zeit beanspruchenden Methode wird natürlich auch die Schwefelsäure verbraucht. Bei pflanzlichen Stoffen bilden sich auch beträchtliche Mengen Kaliumsulfat, und es kommt deshalb nach einiger Zeit zum Stoßen der Flüssigkeit. In solchen Fällen wird der Kolbeninhalt in eine Platinschale gegossen und die Zerstörung mit neuer Säure fortgesetzt. Die zu untersuchende Substanz bleibt nur verhältnismäßig kurze Zeit mit dem Glas bei höherer Temperatur in Kontakt, eventuelle Verluste an Metallspuren müssen daher nicht befürchtet werden.

Nach Beendigung der Zerstörung wird der Überschuß der Schwefelsäure aus dem in der Platinschale gesammelten, zerstörten Gemisch auf dem Sandbade abgeraucht. Man kann die Schwefelsäure übrigens auch bei anderen Zerstörungsverfahren leicht vertreiben, indem man filtrierte Luft oder Stickstoff in den Kolben bläst[31], während dessen Inhalt in lebhaftem Sieden gehalten wird.

Auf unsere Erfahrungen bei der Zerstörung zuckerhaltiger Stoffe möchten wir ganz besonders aufmerksam machen. Hierbei muß die im Laufe der Zerstörung bereits entfärbte Lösung noch längere Zeit, etwa 20 Minuten hindurch weiter gekocht werden. Die Zerstörung ist nur dann vollkommen, wenn die Lösung auch nach dieser Zeit farblos bleibt. Auch dann kommt es noch vor, daß beim Abrauchen der Schwefelsäure karamellisierte organische Rückstände in der Lösung erscheinen. In diesem Falle muß die schwefelsäurehaltige Mischung in kleinen Anteilen erneut einem der oben beschriebenen Zerstörungsverfahren unterworfen werden.

Bei der Untersuchung pflanzlicher Stoffe, besonders aber bei der Zerstörung von Schlammproben stellt die Entfernung des sich beim sauren Aufschluß in kleinen Klümpchen ausscheidenden Siliciumdioxyds eine besondere Aufgabe dar. Bei der Untersuchung von Spurenelementen halten wir das saure Abrauchen und Abfiltrieren der Kieselsäure nicht für vorteilhaft. Auch unserer Meinung nach ist es am zweckmäßigsten, das SiO_2 aufzuschließen und abzurauchen, da bei diesem Verfahren auch jene Schwermetallspuren zugänglich werden, die eventuell in der Kieselsäure eingeschlossen sind. Zu der nach Abrauchen der Schwefelsäure in der Platinschale zurückgebliebenen Substanz gibt man 1 bis 2 ml konz. Schwefelsäure und — der Menge des Siliciumdioxyds entsprechend — einige Male 2 bis 3 ml dest. Flußsäure und raucht mehrmals ab.

Anreicherungsverfahren

Bei der Bestimmung von Spuren ist ihre Anreicherung oft eine wichtige Aufgabe. Die in unserem Institut hierfür verwendeten Verfahren können in folgende Gruppen unterteilt werden:

1. Eine Anreicherung wird schon erreicht, wenn man zur Mineralisierung größere Mengen der Probe einwägt. Bei der Wasseranalyse wird durch Eindampfen größerer Probemengen angereichert.

2. Zur Anreicherung und gleichzeitig auch zu einer Trennung der Komponenten führt die *Destillation*. Bei der Bestimmung des Borsäuregehalts von Mineralien und Wässern wird die Borsäure in Form ihres Methylesters abdestilliert, wobei verhältnismäßig große Mengen Kieselsäure sowie Alkalien und Erdalkalien zurückbleiben[23,28–30]. Auch das in Antimonerzen enthaltene Arsen läßt sich durch Destillation isolieren bzw. anreichern[32,42].

3. Durch *Adsorption* auf Aktivkohle können arsenhaltige Kampfstoffe aus Wässern oder Nahrungsmitteln angereichert werden[33]. Der Arsengehalt der auf Aktivkohle adsorbierten Kampfstoffe kann dann nach Aufschluß mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd auch mit einem titrimetrischen Mikroverfahren leicht bestimmt werden.

4. Ein ziemlich verbreitetes Anreicherungsverfahren ist die Extraktion mit wasserunlöslichen Lösungsmitteln. Hauptsächlich organische, jedoch auch einige anorganische Komplexe von Schwermetallen können mit wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt werden.

Auf Grund unserer Erfahrungen mit solchen Extraktionen möchten wir an dieser Stelle einige Gesichtspunkte besonders hervorheben. Es sollen nur sorgfältigst und möglichst frisch vorbereitete Lösungsmittel verwertet werden. Wir benützen mit Vorliebe Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Sie können leicht gereinigt werden, sind nicht feuergefährlich und bilden im Scheidetrichter die untere Schicht, ein Umstand,

der bei öfters wiederholter Extraktion besonders vorteilhaft ist. Im Äther bilden sich leicht Peroxyde, er ist brennbar, bildet im Scheidetrichter die obere Schicht und erschwert so das wiederholte Extrahieren. Gelegentlich werden zu Extraktionen auch Gemische von Äther und höheren Alkoholen, so z. B. zur Extraktion von Kobaltrhodanid ein aus Äther und Amylalkohol bestehendes Gemisch verwendet. Auf die nachteiligen Eigenschaften dieser Kombinationen soll weiter unten noch eingegangen werden.

Trennungen und Anreicherungen mit der Extraktionsmethode werden hauptsächlich bei Metallkomplexen angewandt. Besonders die organischen Komplexe sind diesbezüglich vorteilhaft. So bieten z. B. Dithizon, Diäthyldithiocarbamat sowie Pyridindithiocarbamat vorteilhafte Möglichkeiten, in gewissen Fällen ist aber auch die Anwendung von α,α'-Dipyridyl, α-Nitroso-β-Naphthol, Rubeanwasserstoffsäure usw. vorteilhaft. Diese Frage wird in Handbüchern behandelt, z. B. [34].

Einige dieser Komplexbildner bieten die Möglichkeit, durch Veränderung des p_H-Wertes der Lösung dieses oder jenes Metall zu isolieren.

Als Grundprinzip möchten wir betonen, daß bei Anreicherungen durch Ausschütteln immer der anzureichernde Metallkomplex in die organische Lösungsmittelphase übergeführt werden soll. Nach Trennung der Schichten kann nämlich das organische Lösungsmittel leicht abdestilliert und der zurückbleibende Komplex im gleichen Kolben mineralisiert werden. Damit gelangt man zu einer ziemlich konz. wäßrigen Lösung des extrahierten Metalls, die zu weiteren Arbeiten verwendet werden kann. Gerade auf Grund der erwähnten Gesichtspunkte halten wir die Extraktion der Rhodanidkomplexe mit Amylalkohol-Äther für weniger zweckmäßig. Zwar löst sich auch dieser Komplex in der organischen Phase, jedoch geht bei der Destillation einesteils das Lösungsmittel verloren (seine Zusammensetzung ändert sich und es zersetzt sich) und anderenteils entstehen unangenehm riechende schweflige Produkte. Die Zerstörung solcher Lösungen ist (wegen der großen Mengen Rhodanid bzw. Zersetzungsprodukte) fast ebenso schwierig wie die Mineralisation der ursprünglichen organischen Substanz.

Als anorganische Komplexbildner bei Anreicherungen bzw. Trennungen kommen hauptsächlich Cyanid, Fluorid, Phosphat und Pyrophosphat und als organische Zitrat, Tartrat und Oxalat in Frage.

Bezüglich der Technik des Ausschüttelns bei Anreicherungsverfahren möchten wir noch kurz auf einen heiklen Punkt dieser Methoden, nämlich auf die Bildung von Emulsionen bzw. auf die in solchen Fällen zweckmäßig anzuwendende Technik eingehen.

Für Ausschüttelungen halten wir die in unserem Institut angewandten Scheidetrichter für besonders geeignet. Die langgestreckte Birnenform

gewährleistet eine gute Beobachtungsmöglichkeit der Phasengrenze und das ganz kurze Ausflußrohr sichert eine quantitative Trennung der Flüssigkeiten[46].

Bei solchen Extraktionen kommt es nicht selten zu Emulsionsbildung an der Phasengrenze. Oft gelingt es, diesem Übel bereits durch mehrfache Steigerung des Volumens des organischen Lösungsmittels zu begegnen. Infolge der stark verschobenen Mengenverhältnisse führt dann manchmal eine einzige Extraktion zum Ziele. Das Brechen der Emulsion kann auch dadurch beschleunigt werden, daß man in die getrennt aufgefangene Emulsionsschicht etwas wasserfreies Natriumsulfat streut, wodurch eine plötzliche Veränderung der Grenzflächenverhältnisse bewirkt und die Emulsion gebrochen wird. Erfolgreich kann auch eine birnenförmige Zentrifugenröhre verwendet werden, jedoch beansprucht diese Methode bereits eine größere Einrichtung[25].

5. Eine der neuerdings oft angewandten Anreicherungsmethoden beruht auf der Verwendung von Ionenaustauschern.

6. Neu sind auch die papierchromatographischen Verfahren, so z. B. zur Trennung von Co und Ni[35].

7. Oft werden geringe Mengen des zu bestimmenden Stoffes auch durch Herauslösen aus fester Phase angereichert.

8. In einigen Fällen, so z. B. bei der Bestimmung geringer Goldmengen, verwendeten wir zur Isolierung des in kolloider Verteilung vorliegenden Goldes einen aus analytisch reinem Filterpapier hergestellten Brei als Kollektor. Auch merzerisierte Watte kann als Kollektor erfolgreich verwendet werden (Watte wird mit 10- bis 20%iger Natronlauge öfters durchgewaschen); sie eignet sich besonders zum Auffangen von Schwermetallspuren. Die nach Aufschluß mit KOH erhaltenen Lösungen reinigen wir gleichfalls mit merzerisierter Watte.

Die Rolle orientierender Voruntersuchungen und Modellversuche

Durch zweckmäßige Wahl des Anreicherungsverfahrens kann man also erreichen, daß die zu bestimmende bzw. nachzuweisende Komponente in höherer Konzentration vorliegt. Es folgt nun die eigentliche Analyse, zu der man sich natürlich der verschiedensten Methoden bedienen kann. Ohne auf die mannigfaltigen Möglichkeiten einzugehen — die sich oft im Laufe der Analyse selbst ergeben —, möchten wir hier nur einige allgemeine Gesichtspunkte kurz besprechen.

Bei Untersuchungen von Elementspuren ist es zweckmäßig, sich bereits vor der Anreicherung über die annähernde Zusammensetzung der Probe zu orientieren. Hierzu eignet sich die qualitative Spektralanalyse eines bestimmten Teils der nötigenfalls aufgeschlossenen oder mineralisierten Substanz am besten. Deren Ergebnisse bieten die Grundlage zur Ausarbeitung des Ganges der Anreicherung bzw. Trennung.

Für Detailfragen der spektralanalytischen Spurensuche verweisen wir auf einschlägige Publikationen[36,37]. Erwähnen möchten wir nur, daß Spuren von Schwermetallen in Proben mit hohem Eisengehalt spektralanalytisch nur dann nachgewiesen werden können, wenn vorher entsprechend angereichert bzw. die Probe vom Eisen befreit wurde. Es ist daher zweckmäßig, nach dieser Vorbereitung eine erneute qualitative, eventuell halbquantitative Spektralanalyse durchzuführen, aus deren Ergebnissen dann auf die Größenordnung der Konzentrationen der vorhandenen Elemente geschlossen werden kann.

Der weitere Gang der Untersuchung hat zu berücksichtigen, daß die quantitative Spurenanalyse oft mit besonders empfindlichen Reaktionen durchgeführt wird, wie z. B. mit katalytischen Nachweisreaktionen, die meist Farbreaktionen sind. Für die Verläßlichkeit des Analyseergebnisses ist es unbedingt notwendig, genügend Beweise beizubringen, daß die Farbreaktion tatsächlich von der zu bestimmenden Komponente herrührt.

Es genügt daher nicht, auf Grund der spektralanalytischen Daten sofort ein für das entsprechende Metall in der Literatur beschriebenes Verfahren anzuwenden, bevor man die hinreichende Genauigkeit dieses Verfahrens bei der jeweiligen Aufgabe untersucht hat. Diesen Gesichtspunkten entsprechend ist es unserer Meinung nach bei der Bestimmung von Schwermetallspuren ein Grundprinzip, daß *man auf Grund der spektralanalytisch orientierenden Daten aus Ionenlösungen bekannter Zusammensetzung ein Modell der zu untersuchenden Probe zusammenstellen und an diesem die Verläßlichkeit der geplanten Trennungen bzw. Bestimmungen kontrollieren muß.* Nach dieser „Hauptprobe" werden dann mit der ursprünglichen Substanz die nun bereits experimentell überprüften Trennungen und Bestimmungen durchgeführt.

In zahlreichen Fällen erwies sich die Spektralanalyse als nicht genügend empfindlich, im Spektrum waren die Linien der in besonders niedriger Konzentration vorliegenden Elemente nicht sichtbar. So kann es vorkommen, daß das gesuchte Metall nach der Trennung mit anderen, verwandte Eigenschaften besitzenden, jedoch in geringer Konzentration vorhandenen Metallen verunreinigt vorliegt. So werden z. B. bei der Trennung mit Dithizon mit Kobalt gemeinsam eventuell auch Nickel- und Zinkspuren vorhanden sein. Wenn man nun eine solche Kobaltbestimmung anwendet, die durch eines der beiden anderen Elemente gestört wird, so muß die Bestimmung noch mit der Untersuchung der Nickel- und Zinkspuren ergänzt werden, zu der man sich zweckmäßig irgendeiner selektiven Methode der Tüpfelanalyse bedient. Man kann dann auch die annähernde Konzentration der begleitenden Spurenelemente abschätzen und dementsprechend weitere Trennungen durchführen.

Wir möchten nachdrücklich betonen, daß diese Arbeit keine Zusammenfassung der Literatur sein soll und dementsprechend auch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Es wurden in erster Linie jene Verfahren behandelt, die einer von uns *(E. Sch.)* teils in unserem Institut, teils im Landesinstitut für Hygiene gemeinsam mit seinen Mitarbeitern ausgearbeitet hat. Für besonders wichtig erachteten wir weiters auch die Darlegung jener neueren Gesichtspunkte, die wir bei unserer Arbeit und in der Mikroanalytik überhaupt als Grundprinzipien betrachten.

Zusammenfassung

Die Verfasser geben einen Überblick über die zum Nachweis oder zur Bestimmung in geringer Konzentration vorliegender Substanzen notwendigen Vorbereitungsmaßnahmen, soweit sich diese in eigener praktischer Anwendung bewährt haben. Hierzu gehören Aufschlußverfahren, Methoden der Mineralisierung auf trockenem oder nassem Weg und Methoden der Anreicherung. Die dabei zu beachtenden allgemeingültigen Grundsätze werden angegeben und eine Reihe von Beispielen für die praktische Durchführung beschrieben.

Summary

The authors give a survey of the preliminary measures that are essential in the detection or determination of materials at low concentrations in so far as these have proved reliable in their personal experience. Included are decomposition procedures of mineralization by the dry or wet method and accumulation methods. The fundamental rules that must be followed in general are stated, and a number of examples taken from practical application are described.

Résumé

Les auteurs donnent un aperçu des conditions préalables qu'il est nécessaire de realiser avant l'identification ou la détermination d'un certain nombre de substances en faible concentration, comme résultat de leur propre expérience pratique. C'est ainsi qu'ils décrivent des techniques d'attaque, des méthodes de minéralisation par voies séche ou humide et des méthodes d'enrichissement. Les auteurs indiquent les principes fondamentaux qu'il convient de considérer, d'une façon générale et décrivent des modes operatoires pratiques sur une série d'exemples.

Literatur

[1] *E. Schulek* und *A. Stasiak*, Pharmaz. Zentralhalle **69**, 113 (1928).
[2] *E. Schulek* und *P. Rózsa*, Gyógyszerészek Évkönyve **26**, 325 (1944).
[3] *E. Schulek, J. Laszlovszky, L. G. Molnár* und *E. Zapp*, Z. analyt. Chem. **134**, 161 (1951/52).
[4] Pharmacop. Hungarica, Ed. V. Budapest, 1954, I, 121.
[5] *L. v. Winkler*, Z. analyt. Chem. **39**, 85 (1900); Z. angew. Chem. **28**, I, 496 (1915).
[6] *E. Schulek*, Z. analyt. Chem. **66**, 161 (1925).

[7] *E. Schulek*, Analyt. Chim. Acta **2**, 74 (1948).
[8] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Kéthelyi*, Analyt. Chim. Acta **8**, 229 (1953).
[9] *E. Schulek*, Mikrochemie, Emich-Festschrift 260 (1930).
[10] Pharmacopoea Hungarica, Ed. V. Budapest, 1954, I, 120.
[11] *E. Schulek* und *O. Clauder*, Pharmaz. Zentralhalle **78**, 625, 653 (1937).
[12] *O. Clauder*, Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **11**, 246 (1935).
[13] *R. Fresenius* und *L. v. Babó*, Ann. Chem. **49**, 308 (1844).
[14] *E. Schulek* und *L. Szlatinay*, Arch. Pharmaz. **275**, 268 (1937).
[15] *L. Erdey* und *L. Jankovich*, Magyar Kémiai Folyóirat **58**, 106 (1952).
[16] *H. Diehl* und *G. F. Smith*, Mikrochem. Congress Birmingham 1958, im Druck.
[17] *P. O. Bethge*, Analyt. Chim.. Acta **10**, 317 (1954). — *G. F. Smith*, Analyt. Chim. Acta **8**, 397 (1953).
[18] *A. Kleemann*, Z. angew. Chem. **34**, 625 (1921); Z. analyt. Chem. **61**, 344 (1922).
[19] *H. Lieb* und *O. Wintersteiner*, Mikrochem. **2**, 78 (1924).
[20] *E. Schulek* und *P. v. Villecz*, Z. analyt. Chem. **76**, 81 (1929); Arch. Pharmaz. **266**, 411 (1928).
[21] Pharmacop. Hungarica, Ed. V. Budapest, 1954, I, 102, a.
[22] Pharmacop. Hungarica, Ed. V. Budapest, 1954, I, 102, b.
[23] *E. Schulek* und *G. Vastagh*, Z. analyt. Chem. **84**, 167 (1931).
[24] Pharmacop. Hungarica, Ed. V. Budapest, 1954, I, 118, Abb. 15.
[25] *E. Schulek* und *St. Floderer*, Z. analyt. Chem. **96**, 388 (1934).
[26] Pharmacop. Hungarica, Ed. V. Budapest, 1954, I, 107.
[27] Pharmacop. Hungarica, Ed. V. Budapest, 1954, I, 103, c.
[28] *E. Schulek* und *G. Vastagh*, Z. analyt. Chem. **87**, 165 (1932).
[29] *E. Schulek* und *O. Szakács*, Z. analyt. Chem. **137**, 5 (1952/53).
[30] *E. Schulek, O. Szakács* und *M. Szakács*, Z. analyt. Chem. **151**, 1 (1956).
[31] *E. Schulek* und *G. Vastagh*, Z. analyt. Chem. **92**, 352 (1933).
[32] *E. Schulek* und *R. Wolstadt*, Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **13**, 314 (1937). Z. analyt. Chem. **108**, 400 (1937).
[33] *E. Schulek* und *P. Rózsa*, Pharmaz. Zentralhalle **80**, 553 (1939).
[34] *E. B. Sandel*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience. 1950.
[35] *I. Krausz* und *I. Perl*, Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 358 (1957).
[36] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **139**, 423 (1953).
[37] *T. Török* und *O. Szakács*, Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 203 (1953); *T. Török* und *O. Szakács*, Acta Chim. Hung. **3**, 413 (1953).
[38] *E. Schulek* und *F. Szeghö*, Z. analyt. Chem. **123**, 252 (1942).
[39] *E. Schulek* und *S. Remport*, Ann. Univ. Sc. Budapest **2** (1960), im Druck.
[40] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.
[41] *E. Schulek* und *L. Pataki*, Mikrochim. Acta [Wien], im Druck.
[42] *E. Schulek* und *L. Barcza*, A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei **11**, 349 (1959).
[43] Pharmacop. Hungarica, Ed. V. Budapest, II, 424.
[44] *E. Schulek* und *G. Fóti*, Analyt. Chim. Acta **3**, 665 (1949).
[45] Pharmacop. Hungarica, Ed. V. Budapest, 1954, I, 119.
[46] Pharmacop. Hungarica, Ed. V. Budapest, 1954, I, 124.

Division of Neurology, University of Oregon Medical School, Portland, Oregon

A New Spectrophotometric Method for the Micro Determination of Sulfuric Acid Esters in Sulfatide Fractions

By

Frank J. Witmer and **James H. Austin**

With 3 Figures

(Received February 25, 1960)

One reason why relatively little is known about sulfatides is that they are difficult to measure. From the many methods for organic sulfur, potential problems might be anticipated in a *micromethod* for sulfatide sulfur. Yet the small sulfatide yields of $\pm 5\%$ or less from human white matter make a micromethod essential. Because sulfatides contain only 3% sulfur, this method would need to be sensitive to as little as 15 μg of sulfur in a sample weighing 0.50 mg. The findings of *Blix*[1] in 1933 were consistent with sulfatides existing basically as cerebroside *sulfuric acid esters* (CSAE). Ideally, a method for measuring sulfatides should thus distinguish between sulfur present in this acid ester form, and those other forms of sulfur in biological materials which, as contaminants, might give erroneous results. It may be noted here that the combustion method used in the few estimations of sulfur in brain sulfatides by *Koch*[2], *Levene*[4], *Blix*[1], *Thannhauser* et al.[8], and *Lees* et al.[18,20] is non-specific and would not be expected to distinguish between different forms of sulfur, e.g. sulfuric, sulfide, sulfhydryl, etc. Moreover, lipids with sulfonic groups have recently been found by *Middlebrook* et al.[10]. The present new method has the advantages of direct physical measurement. It satisfies most of the above considerations by spectrophotometrically measuring the strong infrared absorption of the sulfuric acid ester (SAE) group.

Apparatus

Perkin-Elmer Model 112 recording infrared spectrophotometer fitted with NaCl optics, and densitometer; logarithmic scale optical density chart paper, vial vibrator, and evacuable KBr die.

Carver laboratory press, giving 20000 lbs. total pressure.

One-milliliter volumetric flasks with standard-taper ground glass stoppers.

Stainless-steel, $^3/_{32}''$ diameter, ball bearings.

Sartorius-Werke Microtor T-11 microbalance weighing to 0.02 mg.

Reagents

Potassium bromide powder, spectro grade, dried over P_2O_5 in vacuo, Harshaw Chem. Co., Cleveland, Ohio.

Chloroform and methanol, reagent grade, freshly opened bottles.

Cerebroside sulfuric acid ester standard (CSAE), prepared as described by *Thannhauser* et al.[8], containing approximately 3% organic sulfur.

Dry (oil pumped) nitrogen, passed through Drierite and glass wool filters.

o-Phosphoethanolamine standard, 22.1% organic phosphorus; *dl-o*-phosphoserine standard, 16.5% phosphorus; both dried above P_2O_5.

Sources of reference compounds are identified alphabetically in the acknowledgement.

Procedure

Technique for obtaining sulfatide fractions is given by *Lees* et al.[3,18] and *Austin*[13,17]. Each fraction is finely ground so that its aliquots are representative*. After thorough drying above P_2O_5 in vacuo, total sulfatide yields are weighed to 0.1 mg on a Mettler Gram-atic balance. Approximately 0.50–0.80 mg aliquots are then accurately weighed on the T-11 microbalance** and transferred quantitatively to a 1-ml volumetric tube. One-milliliter of chloroform-methanol solvent, 2 : 1 *v/v*, is added. The tube is gently swirled until the sample is dissolved. Exactly 300 mg of KBr is then added. Tube and contents are again gently shaken to insure intimate mixing of all KBr with the sample in solution. Solvent is then evaporated in a stream of dry nitrogen gas with occasional gentle swirling to prevent caking on the sides of the tube. Contents are further dried in vacuo over P_2O_5 for 24 or more hours. Sample is then homogenized with steel balls in the vial vibrator, for 5 minutes, and then pressed into a disk. Both, a reference standard sample and a KBr-disk blank are prepared at the same time. All are examined under the same instrument conditions. Disks are then stored in "glassine" envelopes in a vacuum desiccator.

---

* Without fine grinding, results on duplicates have varied from $\pm\,^1/_2\%$ to $\pm$ 6%.

** Volume aliquots may also be used. Small aliquots, below 0.30 mg, are not weighed directly.

After qualitative scans indicate a well-defined peak, maximal at 8.02 μm (wave number 1246 cm^{-1}), six absorbance readings are taken at this wave length and averaged. Each reading is made after rotating the disk some 30° in the holder. Mean absorbance of the KBr-disk blank at 8.02 μm, similarly measured, is subtracted. When a given sample is completely in solution and intimately mixed with KBr, its absorbance values should agree by $\pm$ 0.05 absorbance units for a 0.50-mg sample. Variation in excess of this amount is taken to indicate that the disk is not homogeneous and should be pulverized and reprocessed.

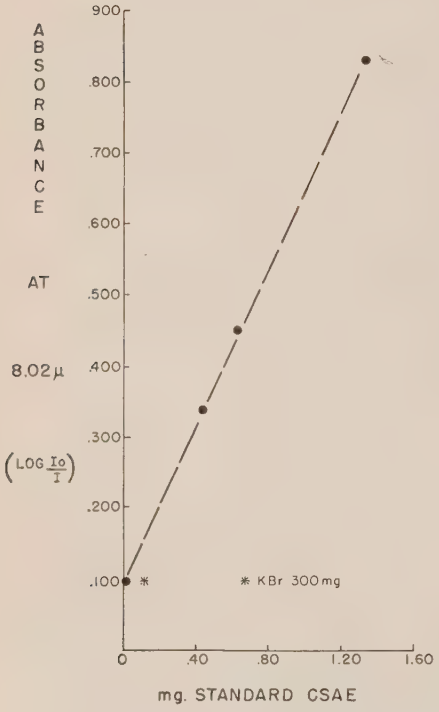


Fig. 1. CSAE (a) absorption at 8.02 μm. Note that the line, following Beer's law, is brought toward an intercept at zero by subtracting absorption of the KBr blank (0.097)

Sulfuric acid ester (SAE) absorption in samples in a given series are corrected by comparison with, and expressed in terms of, the standard CSAE. Total CSAE yields from a tissue are computed from the following equation:

$$\text{Cerebroside Sulfuric Acid Esters (CSAE) mg/g} =$$

$$= \frac{\text{Weight of standard CSAE (mg)}}{\text{Absorbance of standard CSAE}} \times$$

$$\times \frac{\text{Absorbance of sample sulfatide}}{\text{Weight of sample sulfatide (mg)}} \times$$

$$\times \frac{\text{Total yield of sulfatide fraction (mg)}}{\text{Dry weight of tissue extracted (g)}}$$

Note that absorbances at 8.02 μm (μ) are corrected for 300-mg KBr blank, Fig. 1, and for phosphorus as discussed below.

Observations and Conclusions

The sulfuric acid ester (SAE) absorption peak in sulfatides is assigned to 8.02 μm (μ) on the basis of the following positive and negative findings. A strong absorption peak maximal at 8.02 μm occurs with two purified samples each of cerebroside SAE (a, b)*, galactose-6-SAE (n), chondroitin SAE (c), hyaluronic acid SAE (d), and polygalactose-4-SAE (e). This strong absorption peak is absent in corresponding and constituent

* Fig. 3, samples 5 and 6, respectively.

molecules of the above which lack the SAE group: cerebron (j), cerebron hydrate (b), hyaluronic acid (f), galactose (q), cerebronic acid (g), sphingosine (h), glucosamine (q). A small dip of galactose at 8.02 μm is negligible in comparison with the large peak of galactose sulfuric acid ester, Fig. 2.

Possible impurities in CSAE fractions require comment. Among the major and minor peaks of phosphoric acid esters of ethanolamine and serine (l) is one minor peak at 7.97 μm. At 8.02 μm, this has a molecular extinction coefficient, on the basis of phosphorus, approximately 2.68 times less than that of sulfur in the CSAE standard used (a). It is of note that (dimyristoyl) phosphatidyl ethanolamine (p), which has no peaks in the 8.02 region per se, does have a corresponding extinction co-efficient 2.89 times less than sulfur. This is but slightly more than that of its component molecule, phosphoethanolamine. Sphingomyelin (o) from beef heart has a relatively smaller absorption peak at 8.02 μm, with an extinction co-efficient (as phosphorus) 2.19 times less than sulfur*. Free serine or ethanolamine would not be expected in *un*-hydrolysed sulfatides because of the isolation procedures used. After hydrolysis, amounts of serine and ethanolamine do appear which are parallel to the phosphorus percentage in CSAE fractions[17]. Cholesterol, noted by *Lees*[18], has no peaks at 8.02 (r).

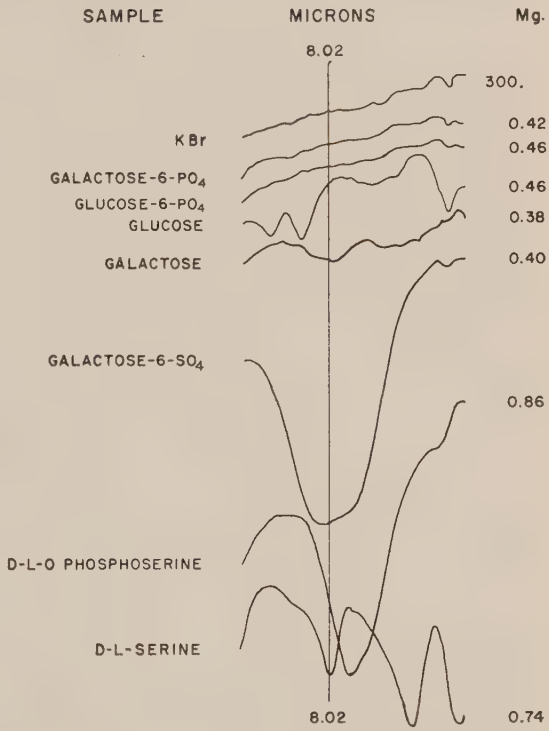


Fig. 2. Absorptions in region of 8.02 μm. Note strong absorption of galactose SAE and smaller separate peak of phosphoserine at 7.97 μm. Readings of all compounds begin at the left at an absorbance of approximately 0.3; the peak of galactose-6-SO_4 extends to 0.6

* It should be noted, however, that spots comparable in R_f to sphingomyelin or phosphatidylethanolamine were not found chromatographically using at least 50 μg of sulfatide fractions prepared by 3 different methods.

An L-norepinephrine complex (m) has neither been observed in CSAE fractions[17], nor does norepinephrine have interfering peaks.

Potential hydrate interference, noted by *Neeley*[11], should be very small since: (1) unknowns are controlled by the reference CSAE, prepared under the same conditions; (2) KBr, samples, standards, and completed disks are kept dry in vacuo; (3) in two tests, addition of even grossly wet KBr to CSAE not only did not shift the 8.02 μm peak, but gave slightly lower readings than those obtained with standard KBr or KBr dried 3 hours in a crucible over Bunsen burner; (4) no increase in, or shift of, 8.02-μm absorption occurs over several months.

Use of Reference Standard. *Paulson*[19] observed that accuracy of combustion methods for sulfur is limited by the sulfur remaining in the ash. Amounts of ash or minor impurities may vary throughout a series of CSAE samples. It is thus convenient, at present, to compare SAE absorption with that of a purified CSAE standard of known absorption and pre-determined sulfur content*, particularly for biological samples where comparisons within a series are desired. It is clear that the sulfatide fractions to be measured are comparable with the standard, in view of their essentially similar infrared scans and paperchromatographic R_f values, Fig. 3. Absorption curves for reference CSAE (a, b) follow Beer's law over the range of sample weights used, Fig. 1. If the sample is shown to be homogeneous by rotating the disk, reproducibility of results will depend ultimately on the accuracy of the weighings. After several months' time and use, standard disks begin to lose their 8.02 absorption, flake at the edges, and have to be replaced.

Presence of Phosphorus. The purified CSAE prototype found in low yield by *Blix*[1] and *Thannhauser*[8] includes no phosphorus in its structure. However, some phosphorus in "sulfatide" fractions has nevertheless been noted by all since *Koch*[2] with the exception of *Levene*[4]. The problems which thus remain in the quantitative assignment of exact molecular site (s) and nature of all of this phosphorus require comment. Corrently the possibilities from the studies of *Folch*[14], *Lees*[3,18], *Jatzkewitz*[9], and *Austin*[13,17] would appear to include both extraneous phosphorus (e.g. on phosphatidyl serine) and the co-existence of a family of sulfatides—one like the conventional sulfocerebroside of *Blix*[1], and perhaps others of the nature of phosphated sulfocerebrosides. At present writing, therefore, there may be certain reservations to preparative methods and corrections eliminating all phosphorus from sulfatide fractions. In the interim, it is inherently desirable to measure and identify *sulfatide* fractions in terms of their distinctive SAE groups rather than only in terms of hexose content, which is non-specific, and to separately record the phosphorus content of samples.

* Molar absorption CSAE (b) = 1.35 CSAE (a).

Our studies of relevant phosphorus-containing compounds showed that they differ in their absorption. Thus, a correction for phosphorus depends on the form in which it is present. No absorption peak occurred at or near 8.02 μm with the following: hexose phosphates [fructose-1-6-phosphate, galactose-6-phosphate, glucose-6-phosphate, glucose-1-phosphate (k)]; adenosine triphosphate (k); potassium metaphosphate (i), or four long chain glassy sodium (poly) phosphates (i). A nominal initial

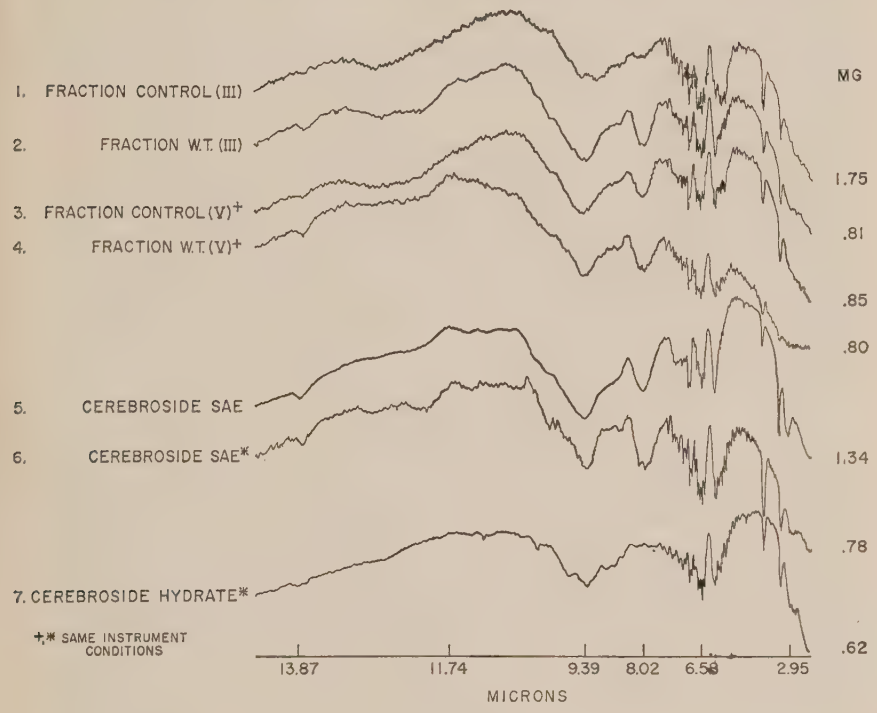


Fig. 3. Random infrared scans. Note the overall similarity of sulfatide fractions despite differences in amounts, organs, isolation methods, and varying instrument conditions. The strong downward absorption peak at 8.02 μm in sulfatide fractions is weak in normal kidney, No. 1 at top, which has little CSAE. The 8.02 peak is absent in cerebroside hydrate, at bottom, which has no SAE group. Reduced by pantograph to about one-fourth of the originals

correction for analogous forms of phosphorus would thus be to subtract PO_3 from the weight of the sulfatide fraction: $PO_3 = 2.58$ P; and P considered added in the form of [R—O]—PO_3^-.

As noted above, certain other forms of phosphorus would require a larger correction in view of their small peaks or diffuse absorption near 8 μm. Phosphoethanolamine or phosphoserine are readily available for correction purposes, and are more stable than certain phospholipid (phosphatidyl) preparations. From a standard, blank-corrected, absorp-

tion curve prepared with standard phosphoserine* in amounts appropriate for percent phosphorus, and read at 8.02 μm, an estimation of the contribution of these or analogous phosphorus-containing compounds to the total absorption at 8.02 μm may be found and subtracted from the original.

General Comment. With the aid of this technique, one human disease with an excess of sulfatides has been defined and studied for the past 3 years[13,17]. Normal ranges of CSAE in white matter were 45–58 mg/g and for kidney 3.3–5.7 mg/g.

Suitably modified, this method would also measure other molecules by their SAE groups. The infrared absorptions of certain acid mucopolysaccharides, including those consistent with SAE groups, were first noted by *Orr*[12,15].

Advantages of the method are: (1) its sensitivity and relative simplicity; (2) simultaneous qualitative recording is possible at other frequencies; (3) the sample is not destroyed, but is retained in the disk for later reference or other determinations; (4) it is not necessary to correct for ash.

A limitation of this procedure, shared with other sulfur methods, is that it is not appropriate for sulfatides per se in unfractionated biological mixtures. Then too, specialized equipment is necessary, which has, however, a broad analytical usefulness.

Acknowledgements

This study was supported by a Kenny Foundation Research Scholarship *(J. H. A.)*, and by grants from the U. S. Public Health (B-1430) and National Multiple Sclerosis Society (123). The following sources most kindly donated or supplied the standard and purified reference samples noted alphabetically in the text: (a) *S. J. Thannhauser*, (b) *N. Radin*, (c) *K. Meyer*, (d) *R. Craig*, (e) *S. Stoloff*, (f) Cudahy Laboratories, (g) *E. Klenk*, (h) *R. Brady*, (i) Albright & Wilson Ltd., (j) *M. Hack*, (k) Nutritional Biochemicals, (l) Sigma Chemicals, (m) Winthrop-Stearns, (n) *B. Rice*, (o) *E. Kennedy*, (p) *E. Baer*, (q) Krishell Laboratories, (r) Pfanstiehl Chem. Co.

Summary

A new micro method has been developed for measuring sulfatide fractions. Sulfuric acid ester absorption is measured at 8.02 μm (μ) by infrared spectrophotometry, compared with that of a standard sulfatide, and corrected for phosphorus. General problems in measuring sulfatides are noted; procedural details, control studies, advantages, and limitations of the present method are discussed.

Zusammenfassung

Eine neue Mikromethode für die Bestimmung von Sulfatidfraktionen wird beschrieben. Die Absorption der Schwefelsäureester wird im Infrarot

* Or phosphoethanolamine, (dimyristoyl) phosphatidyl ethanolamine, etc.

bei 8,02 μm gemessen, mit jener eines Sulfatidstandards verglichen und für Phosphor korrigiert. Allgemeine, mit der Bestimmung von Sulfatiden verbundene Probleme werden erwähnt; technische Einzelheiten, Kontrolluntersuchungen, Vorteile und Grenzen der beschriebenen Methode werden besprochen.

Résumé

Mise au point d'une nouvelle microméthode pour la détermination de fractions de sulfatides. L'absorption de l'ester sulfurique est mesurée à 8,02 μm (μ) par spectrophotométrie infra-rouge et comparée avec celle d'un sulfate standard puis corrigée du fait de la présence du phosphore. Les auteurs rappellent les problèmes généraux rencontrés dans la détermination des sulfatides. Les détails opératoires, les études de contrôle, les avantages et les limitations de la présente méthode sont d'autre part discutés.

Bibliography

[1] *G. Blix*, Z. physiol. Chem. **219**, 82 (1933).
[2] *W. Koch*, Z. physiol. Chem. **70**, 94 (1910).
[3] *M. Lees*, Fed. Proc. **15** (1) (March 1956).
[4] *P. Levene*, J. Biol. Chem. **13**, 463 (1912).
[5] *N. Radin, F. Lavin*, and *J. Brown*, J. Biol. Chem. **217**, 789 (1955).
[6] *N. Radin, J. Brown*, and *F. Lavin*, J. Biol. Chem. **219**, 977 (1956).
[7] *N. Radin, F. Martin*, and *J. Brown*, J. Biol. Chem. **224** (1), 499 (1957).
[8] *S. Thannhauser, J. Fellig*, and *G. Schmidt*, J. Biol. Chem. **215** (1), 211 (1955).
[9] *H. Jatzkewitz*, Z. physiol. Chem. **311**, 279 (1958).
[10] *G. Middlebrook, C. Coleman*, and *W. Schaefer*, Proc. Nat. Acad. Sci. **45**, 1801 (1959).
[11] *W. Neely*, Advances in Carbohydrate Chemistry **12**, 13 (1957); New York: Academic Press.
[12] *S. Orr, R. Harris*, and *B. Sylven*, Nature **169**, 544 (1952).
[13] *J. Austin*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **100**, 361 (1959).
[14] *J. Folch, M. Lees*, and *S. Carr*, Exp. Cell Res. Supp. **5**, 58 (1958).
[15] *S. Orr*, Biochim. Biophys. Acta **14**, 173 (1954).
[16] *J. Austin*, Neurology **7**, 716 (1957).
[17] *J. Austin*, Neurology, in press (1960).
[18] *M. Lees, J. Folch, G. Sloane-Stanley*, and *S. Carr*, J. Neurochem. **4**, 9 (1959).
[19] *S. Paulson*, Acta Chem. Scand. **7**, 325 (1953).
[20] *M. Lees* and *J. Folch*, Biochim. Biophys. Acta **31**, 272 (1959).

Air Pollution Engineering Research, Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, Public Health Service, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Cincinnati 26, Ohio

Sensitive New Test for Aliphatic, Aromatic, and Heterocyclic Aldehydes

By

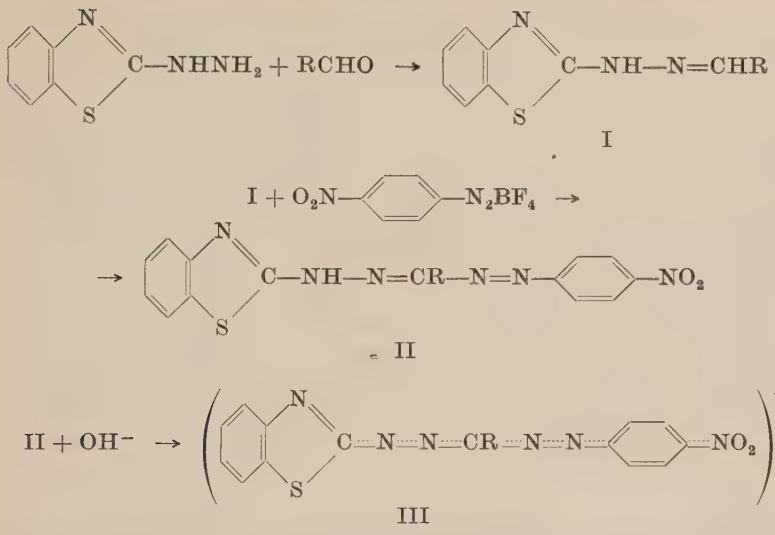
Eugene Sawicki and Thomas W. Stanley

(Received February 26, 1960)

Well known tests for aldehydes have shortcomings either in sensitivity, specificity or in general applicability. Disadvantages of the Schiff test[1] are the negative to fair reaction with aromatic aldehydes and the dependence of the time of maximum color development on the concentration of aldehyde[2]. In the *o*-anisidine test, the sensitivity for aliphatic aldehydes is poor[3]. The phenylhydrazine-potassium ferricyanide test[4] does not work too well for aromatic aldehydes, whereas the *p*-phenylazophenylhydrazinesulfonic acid method, although sensitive for aldehydes, gives positive results with ketones too[5]. With *p,p'*-dihydrazinotriphenylmethyl chloride, aliphatic and aromatic aldehydes give brilliant blue and green colors, but the blanks also are strongly colored[6]. The fluoranthene test works nicely for aromatic aldehydes but gives negative results with aliphatic aldehydes[7].

Other methods for aldehydes have been reviewed by *Farr*[8] and *Reynolds* and *Irwin*[9] and did not appear suitable for the determination of total aldehydes.

A fairly high concentration of aldehydes is found in effluents from back yard incinerators[10], cigarette smoke[11], and automotive exhaust gases[12]. Because of the fairly large amounts of aldehydes which could be present in heavily congested areas, and because of the toxicity of these chemicals, we have investigated several new analytical procedures for aldehydes—procedures that could be of value in air pollution studies as simple sensitive spot tests, as semi-quantitative paper and silica gel methods, or for colorimetric determination. One of them is reported here. It uses the following reactions.



The blue to green colors obtained are derived from the anion III.

Experimental Part

Materials and Equipment. All aldehydes were obtained from commercial sources except 1-pyrenealdehyde, m. p. 126°, which was prepared according to *Vollmann* et al.[13]. 2-Hydrazinobenzothiazole, *p*-nitrobenzenediazonium fluoborate and tetraethylammonium hydroxide (10%) were obtained from Distillation Products Industries, Rochester 3, New York. Twenty-five percent aqueous tetraethylammonium hydroxide was obtained from the Ealing Corporation, Natick, Mass.

Quantitative studies were conducted with a Cary Model 11 Recording Spectrophotometer.

2-Hydrazinobenzothiazole. 0.1, 0.25 and 1% solutions in 1.3 *M* HCl. To obtain a 1% solution of this hydrazine, the mixture has to be heated. On standing overnight at room temperature, needles of the salt will crystallize out. On warming the mixture for a short time, a clear solution will be obtained again. The weaker solutions do not crystallize on standing. The reagent solutions are stable for at least 2 weeks.

p-Nitrobenzenediazonium fluoborate. 0.1 and 1% aqueous solutions. They are stable for at least 2 hours. For colorimetric use, a 0.25% solution in dimethylformamide is prepared freshly for each series of determinations. The solution in dimethylformamide should give a yellow to brown color when made alkaline with tetraethylammonium hydroxide. If the color has a blue or green tinge, the compound should be washed with methanol followed by ether to remove the neutral organic impurities.

Table I. Spot Tests for Aldehyde

Aldehyde	Color Produced and L. I. in μg	
	On the Spot Plate	On Spot Test Paper
Formaldehyde*	B 0.2	B 0.1
Acetaldehyde*	B 0.2	B 0.5
Trichloro-acetaldehyde	B 200	
Glyoxal*	B 0.2	
Propionaldehyde*	B 0.2	B 0.5
Glyceraldehyde	B 0.4	
Acrolein*	B 0.3	
Pyruvaldehyde	G 1.0	
Butanal	B 0.2	
2-Methylpropanal	B 0.2	
Crotonaldehyde	B 0.2	
Succinaldehyde	B 2.0	G 5.0
Pentanal	B 0.2	
3-Methylbutanal	B 0.2	
Pivalic aldehyde	B 2.0	
5-Hydroxypentanal	B 4.0	
Glutaraldehyde	B 0.1	B 5.0
Hexanal	B 0.2	
Heptanal	B 0.2	
Octanal	B 0.2	
Nonanal	B 0.2	
Decanal	B 0.2	
Citronellal	B 2.0	
Undecanal	B 0.2	
Dodecanal	B 8.0	
Tridecanal	BG 10	
Hexadecanal	BG 200	
Phenylacetaldehyde	B 0.2	
Hydrotropicaldehyde	G 0.2	
Hydrocinnamaldehyde	G 0.4	
Phenylpropargylaldehyde	G 2.0**	
Benzaldehyde	G 2.0	B 0.5
p-Tolualdehyde	G 2.0	
Salicylaldehyde	B 0.8	B 0.5
m-Hydroxybenzaldehyde	G 2.0	

B = blue; G = green.

* On the spot plate, the aldehyde was added in aqueous solution and the reagents dissolved in dimethylformamide.

** The color faded.

(Continuation of table I)

Aldehyde	Color Produced and L. I. in μg			
	On the Spot Plate		On Spot Test Paper	
p-Hydroxybenzaldehyde	B	0.2	B	0.5
Anisaldehyde	B	0.2	B	0.5
o-Methoxybenzaldehyde	B	0.2		
2,3-Dimethoxybenzaldehyde	B	0.4	B	0.2
3,4-Dimethoxybenzaldehyde	B	0.3		
3,4-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyde	B	2.0		
3,4,5-Trimethoxybenzaldehyde	B	0.2		
1,3,5-Trimethylbenzaldehyde	B	0.4		
o-Ethoxybenzaldehyde	B	1.0		
Piperonal	B	0.4		
Vanillin	G	2.0		
Cinnamaldehyde	B	0.2	G	0.5
2-Carboxybenzaldehyde	G	2.0		
o-Nitrobenzaldehyde	G	0.2	B	0.5
m-Nitrobenzaldehyde	G	0.2		
p-Nitrobenzaldehyde	G	0.2	B	0.2
o-Nitrocinnamaldehyde	G	2.0		
p-Dimethylaminobenzaldehyde	G	2.0	G	0.5
p-Diethylaminobenzaldehyde	G	2.0		
p-Dimethylaminocinnamaldehyde	G	1.0		
o-Phthalaldehyde	G	0.2	G	1.0
Terephthalaldehyde	B	0.2	B	0.1
6-Nitropiperonal	G	0.1	B	5.0
3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyde	G	0.2	B	1.0
1-Naphthaldehyde	G	2.0	B	0.1
2-Naphthaldehyde	G	2.0	B	0.3
2-Hydroxy-1-naphthaldehyde	G	4.0	B	1.0
9-Anthraldehyde	G	4.0		
Phenanthrene-9-aldehyde	G	2.0	G	0.5
1-Pyrenealdehyde	G	5.0	G	0.5
2-Pyridinecarboxaldehyde	B	2.0		
3-Pyridinecarboxaldehyde	B	1.0		
4-Pyridinecarboxaldehyde	G	2.0		
Indole-3-aldehyde	G	2.0	B	0.5
Quinoline-2-carboxaldehyde	G	1.0		
Quinoline-4-carboxaldehyde	G	1.0		
Furfural	B	1.0	B	0.5
2-Thiophenecarboxaldehyde	B	2.0		

B = blue; G = green.

Spot Plate Procedure. One drop of 1% 2-hydrazinobenzothiazole reagent solution and 1 drop of a dimethylformamide or aqueous test solution are mixed and allowed to stand for 2 minutes. One drop of acetone is stirred into the solution. After 1 minute standing, 1 drop of 1% *p*-nitrobenzenediazonium fluoborate is added. Following a 2-minute wait, a drop of 25% tetraethylammonium hydroxide (or 3 drops of the 10% solution) is added. Finally another drop of acetone is added. A blue to green color indicates the presence of an aldehyde. The blank is yellow. The limits of identification are listed in Table I.

Spot Paper Procedure. To 1 drop (0.03 ml) of 1% aqueous 2-hydrazinobenzothiazole is added 1 microliter of test solution. Solvent for this latter solution can be water or dimethylformamide. After 1 to 2 minutes, 1 drop (0.03 ml) of 1% aqueous solution of *p*-nitrobenzenediazonium fluoborate is added, and this is followed by another 1- to 2-minute wait. One drop of 10% aqueous potassium hydroxide solution is then added. If aldehydes are present, a blue to green stain surrounded by a dark red stain immediately appears on the paper. Blank tests show only the dark red stain which changes to a brownish yellow within 2 minutes. The blue or green stain is stable and its intensity is proportional to the aldedyde content. The limits of identification for different aldehydes are given in Table I.

Table II. Colorimetric Estimation of Aldehydes

Aldehyde	Color	Absorption maximum nm	Molar Absorptivity, 10^{-3} *a*
Formaldehyde	B	610	24
Acetaldehyde	B	620	36
Acrolein	B	620	27
Glyoxal	G	605	~ 15
Benzaldehyde	B	630	20
2-Naphthaldehyde ...	G	625	~ 17
1-Pyrenealdehyde	G	620	~ 22
4-Pyridinealdehyde ..	G	610	~ 44

B = blue; G = green.

As a variation of the spot paper procedure, a drop of acetone may be added after the test solution, whereupon a 1-minute wait is followed by the addition of the diazonium salt. The remainder of the procedure is the same. If aldehydes are present, a blue to green stain surrounded by a light yellow-green stain immediately appears. The blank test shows the yellow-green stain. Within 2 minutes, the yellow-green stain changes to a light yellow color, while the blue to green color remains.

In both procedures, ammonia fumes may be used instead of 10% aqueous potassium hydroxide.

Colorimetric Procedure. Five milliliters of the test solution and 2 ml of 0.25% 2-hydrazinobenzothiazole solution are mixed and allowed to stand for 20 minutes. Five milliliters of dimethylformamide is then added if water is the solvent in the test solution; 5 ml of water is added if dimethylformamide is used in preparing the test solution. One-half milliliter of acetone is next added. After a 5-minute waiting period, 5 ml of a 0.1% solution of *p*-nitrobenzenediazonium fluoborate is added. After 3 more minutes, 10 ml of 10% aqueous tetraethylammonium hydroxide is added. The mixture is then diluted to 50 ml with dimethylformamide. In the presence of aldehydes a dark blue or green color is obtained, whereas blanks turn light yellow. The location of absorption maxima and molar absorbances are given in Table II.

Discussion

The general applicability of this new test for aldehydes has been investigated by applying it to approximately 70 aldehydes of widely varying structure and some 40 other organic compounds which could conceivably be present with aldehydes. All aldehydes except chloral and hexadecanal gave definitely positive results. The limits of identification on the spot plate ranged from 0.2 to 5 μg. Nitromethane and nitroethane gave weak green colors in the test, but the identification limits were 400 and 1000 μg, respectively. Phenol gave a red color, L. I. = 1 mg; 1-naphthol gave a blue color, L. I. = 1 μg. The interference of nitromethane, phenol or 1-naphthol is due, however, to the reaction of these compounds with the diazonium reagent to form an azo dye. Therefore their presence could be detected by a positive test in the absence of the 2-hydrazinobenzothiazole reagent. The following compounds gave negative results: aliphatic ketones, acetophenone, benzophenone, fluorenone, anthrone, phenanthraquinone, anthraquinone, biacetyl, benzil, 1-octene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, acetic acid, benzoic acid, methanol, benzyl alcohol, and toluene.

On the spot plate and in the colorimetric procedure, it is necessary to add a little acetone before the diazonium salt and alkali are added. If hydrazine is present in excess, the diazonium salt reacts with it to give a highly colored blank. The purpose of the acetone is to remove the excess of hydrazine by combining with it to form a hydrazone. Unlike the original hydrazinobenzothiazole, the acetone hydrazone does not form a highly colored compound with the diazonium salt. On the filter paper, however, the reaction between the hydrazine and the diazonium salt to form a dark red dye does not interfere with the detection of the

aldehyde, for the blue to green color of the formazan anion stands out vividly in the dark red field surrounding it. In addition, the spectacular disappearance of the dark red stain within 1 to 2 minutes sharply emphasizes the stability of the blue to green stain.

The reproducibility of the colorimetric procedure is, at best, fair. For formaldehyde, acetaldehyde, acrolein and benzaldehyde, two dozen determinations gave results ranging within $\pm$ 10% of the reported values. The other aldehydes in Table II gave even poorer reproducibility. Therefore the colorimetric method can only be used for the approximate estimation of total aldehyde.

The variables in the procedure were investigated. Substitution of phenylhydrazine, *p*-nitrophenylhydrazine, 1-naphthylhydrazine, 2-quinolinehydrazine or 3-quinolinehydrazine for the 2-hydrazinobenzothiazole in the colorimetric procedure gave poorer results. Decreasing or increasing the concentration of the benzothiazolehydrazine or the amount of acid in the reagent solution tended to decrease the intensity of the color to some extent. The aldehyde and the hydrazine needed 20 minutes to react. Shorter times of reaction were found to cause a decrease in the final intensity.

Summary

A new sensitive spot test for aliphatic, aromatic and heterocyclic aldehydes is introduced. Limits of identification for over 70 aldehydes are recorded. All tested aldehydes except chloral and hexadecanal give positive tests revealed by a blue or a green color with an absorption maximum around 610 to 630 nm (mμ). For the determination of total aldehyde, the procedure is at best an estimation.

Zusammenfassung

Eine neue Tüpfelprobe für aliphatische, aromatische und heterocyklische Aldehyde wird vorgeschlagen. Die Erfassungsgrenzen für mehr als 70 Aldehyde werden angegeben. Mit Ausnahme von Chloral und Hexadekanal geben alle geprüften Aldehyde eine blaue bis grüne Färbung mit einem Maximum der Absorption bei 610 bis 630 nm. Eine kolorimetrische Bestimmung des Gesamtaldehyds kann nur mit einer relativen Präzision von etwa $\pm$ 0,1 ausgeführt werden.

Résumé

Introduction d'un nouvel essai à la touche sensible pour les aldehydes aliphatiques, aromatiques et hétérocycliques. Les auteurs donnent les limites d'identification pour plus de 70 aldehydes. Tous les aldehydes essayés donnent des essais positifs à l'exception du chloral et de l'hexadecanal; cet essai se traduit par l'apparition d'une couleur bleue ou verte ayant un maximum d'absorption au voisinage de 610 à 630 nm. Pour la détermination de l'aldehyde total la technique peut être considérée au mieux comme une estimation.

Literature

[1] *H. Schiff*, Ann. Chem. **140**, 93 (1866).
[2] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 5th ed. New York: Elsevier. 1956. p. 208.
[3] *R. Wasicky* and *O. Frehden*, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 55 (1937).
[4] *G. S. Buchanan* and *S. B. Schryver*, Analyst **34**, 470 (1909).
[5] Ref. 2, p. 213.
[6] *L. P. Kuhn* and *L. De Angelis*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3084 (1949).
[7] *E. Sawicki*, *T. Stanley*, and *T. Hauser*, Chemist-Analyst **47**, 31 (1958).
[8] *J. P. G. Farr*, Industrial Chemist **1956**, 389.
[9] *J. G. Reynolds* and *M. Irwin*, Chem. and Ind. **1948**, 419.
[10] *G. M. Hein* and *H. W. Nelson*, J. Air Pollution Control Assoc. **6**, 84 (1956).
[11] *G. P. Touey*, Analyt. Chemistry **27**, 1788 (1955).
[12] *M. A. Elliott*, *G. J. Nebel*, and *F. G. Rounds*, J. Air Pollution Control Assoc. **5**, 103 (1955).
[13] *H. Vollmann*, *H. Becker*, *M. Corell*, and *H. Streeck*, Ann. Chem. **531**, 1 (1937).

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Über die Extrahierbarkeit des Wolfram(VI)-rhodanids

Versuche mit Radiowolfram

Von

Viktor Pfeifer

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. April 1960)

Während über die Rhodanide reduzierten Wolframs sowie ihre Anwendung in der analytischen Chemie eine umfangreiche Literatur besteht, sind über die entsprechenden Komplexe des Elementes in seiner höchsten Oxydationsstufe nur sehr spärliche Angaben zu finden, und diese erst seit 1948. Damals verwiesen als erste *Gentry* und *Sherrington*[1] auf die Bildung von Rhodanidkomplexen des Wolframs, die ohne dessen Reduktion entstehen und mit Amylalkohol extrahierbar sind, ohne jedoch weiter darauf einzugehen. *Vanossi*[2] benützte dies einige Jahre später, um in einem qualitativen Arbeitsgang Wolfram abzutrennen und anschließend, nach Reduktion mit Zinn(II)-chlorid, mit Rhodanid nachzuweisen. Eine spätere Arbeit desselben Verfassers befaßt sich mit der Trennung von W, Nb und Ta[3]. Auch *Patrovský*[4] berichtet in einer Arbeit über Rhenium unter anderem über die teilweise Extrahierbarkeit nicht reduzierten Wolframs mit Äther bei Anwesenheit von Rhodanid.

Da bei allen diesen Arbeiten keine näheren Daten über den Wolframkomplex gemacht wurden, lag eine ausführliche Untersuchung nahe; sie führte zu einer Bestimmungsmethode für kleine Wolframmengen.

Dieser Arbeit waren Versuche vorausgegangen, Wolfram nach Reduktion durch kontinuierliche Extraktion anzureichern, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der Stahlanalyse, wobei radioaktives Wolfram verwendet wurde.

Bei Verwendung von Zinn(II)-chlorid als Reduktionsmittel wurde der Rhodanidkomplex mit Isopropyläther extrahiert. Bei dem verwendeten, bei Stahlanalysen üblichen Extraktor[5] war portionenweise Extraktion notwendig, da sonst wegen beabsichtigter Vermeidung von Niederschlags-

bildung die Volumina zu groß wurden. Durch versuchsweise Änderung der Extraktionsdauer sowie der Rhodanidmenge gelang es, über 95% des Wolframs zu extrahieren. Dabei wurden jedoch ein großer Teil des $SnCl_2$ sowie Mo, Co und Ti mitextrahiert, so daß eine Trennung des W von diesen Elementen notwendig wurde. Während Mo als Xanthogenat mit Chloroform leicht entfernt werden konnte, war eine besondere Abtrennung des Sn erforderlich, was die Methode so kompliziert machte, daß auf weitere Versuche mit kontinuierlicher Extraktion verzichtet wurde.

1. Radioaktives Wolfram

Nach verschiedenen Vorbereitungen und orientierenden Vorversuchen wurde mit dem radioaktiven Wolframisotop ^{185}W gearbeitet, da es eine günstige Halbwertszeit von 75,1 Tagen gegenüber jener des ^{187}W von nur 24,1 Stunden aufweist, so daß eine länger dauernde Untersuchung möglich war. Der angegebene Wert wurde durch eigene Messungen ermittelt, die sich über mehrere Halbwertszeiten erstreckten, und steht mit den von *Minakawa*[6] und anderen Autoren[7–11] angegebenen Daten in bester Übereinstimmung. Die dabei resultierende Gerade (halblogarithmische Darstellung) diente gleichzeitig bei der Berechnung der Meßergebnisse als Eichkurve.

Zu den Messungen selbst wurde ein Flüssigkeitszählrohr für 5 ml von der Firma 20th Century Electronics (England), Type M. 2 H, verwendet. Als Zählwerk diente ein elektronisches Zählgerät der Firma Philips, Type PW 4032. Zur Zeitmessung (Zeitvorwahl) wurde ein Zusatzgerät der Firma Nuclear, Chicago, „model ti dual timer", benützt.

Um die Messungen störungsfrei ausführen und die Leerwerte (background) niedrig halten zu können, wurde das Zählrohr mit Blei in Form von Bleiringen von der Umgebung abgeschirmt. Zudem waren die Zählraten meistens so hoch, daß der Leerwert ohnehin nur einen geringen Fehler verursacht hätte.

Bei der Herstellung der radioaktiven Eichlösung wurde gleichzeitig eine Überprüfung der Vollständigkeit der Hydroxychinolinfällung vorgenommen:

Aktiviertes Wolframmetall wurde in einem Gemisch von Fluß- und Salpetersäure gelöst, nach öfterem Abrauchen mit HNO_3 zur Trockene eingedampft, der Rückstand in verd. NaOH gelöst und die Lösung auf 250 ml verdünnt. In einem aliquoten Teil von 10 ml wurde die Fällung mit 8-Hydroxychinolin genau nach *Halberstadt*[12] ausgeführt. Mit dem Umrechnungsfaktor 0,3650 wurde ein Wolframgehalt von 2993 μg/ml ermittelt. Das Filtrat nach der Fällung, das auch die Waschflüssigkeit enthielt, wurde auf 500 ml verdünnt und in einem aliquoten Teil von 5 ml die in Lösung gebliebene Aktivität im Flüssigkeitszählrohr bestimmt: 447 Iph[1], während ein Vergleichswert mit 9 μg W*/5 ml 20030 Iph betrug.

Daraus ergab sich, daß von den rund 30000 μg W* bloß 20,1 μg in Lösung

[1] Iph = Impulse pro Stunde.

blieben; die Fällung ist also praktisch quantitativ. Unter Verwendung der neuesten Atomgewichtstabellen wurde außerdem ein Umrechnungsfaktor von 0,3647 gegenüber 0,3650 berechnet, so daß der Fehler kaum ins Gewicht fällt.

2. Optimale Extraktionsbedingungen

Die ersten Versuche hatten den Zweck, die Abhängigkeit der Extrahierbarkeit des Wolframs von der Rhodanidkonzentration selbst festzustellen. Das Verhalten des Wolfram(III), bei dessen kolorimetrischer Bestimmung mit Kaliumrhodanid von diesem eine Mindestmenge erforderlich ist, ein Überschuß jedoch nicht stört, führte zu der Annahme, daß auch die Extrahierbarkeit des Wolfram(VI) mit der Zunahme der Menge des Komplexbildners steigen würde, um vielleicht über einer bestimmten Konzentration konstant zu bleiben. Ein so großer Verteilungskoeffizient, daß eine einmalige Extraktion zu einer nahezu 100%igen Anreicherung führen könnte, war von vornherein nicht angenommen worden. Die Erwartungen wurden jedoch nur zum Teil durch die Versuche bestätigt. Nach einem rasch erreichten Maximum geht die Extrahierbarkeit überraschenderweise wieder zurück, wie der Abb. 1 zu entnehmen ist. Die besten Resultate werden erhalten, wenn man aus einer annähernd 0,5-n KSCN-Lösung extrahiert.

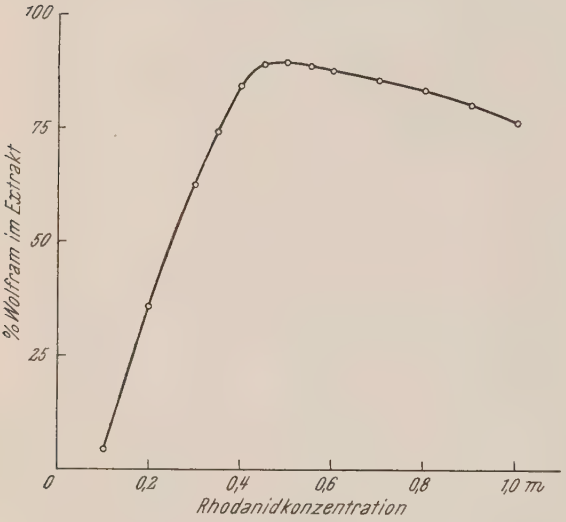


Abb. 1. Abhängigkeit der Extraktion von der Rhodanidkonzentration

Bei der Durchführung der Versuche wurden in einem 100-ml-Scheidetrichter, der mit einer Marke bei 50 ml versehen war, 3 ml Wolframstandardlösung mit zusammen 180 μg W* mit verd. Salzsäure gegen Phenolphthalein gerade neutralisiert und dann mit 20 ml konz. HCl versetzt, um schließlich eine rund 5-n HCl zu erhalten. Stärkere Säure wurde nicht angewendet, da sie zuviel Äther aufnimmt. Aus diesem Grunde wurde auch Diisopropyläther angewendet, dessen Löslichkeit in Säuren viel geringer ist. Außerdem zeichnet er sich durch geringere Flüchtigkeit aus.

Die Wolframlösung wurde versuchsweise mit verschiedenen Mengen 5-n Kaliumrhodanidlösung versetzt; 5-normal deshalb, weil mit 1, 2 und mehr Milliliter genau 0,1-n, 0,2-n und konzentriertere Lösungen entstehen. Nach Auffüllen zur Marke mit dest. Wasser wurden genau 10 ml Diisopropyläther zugesetzt und der Scheidetrichter 2 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die untere Schichte in einen 50-ml-Meßkolben abgelassen und mit dest. Wasser genau bis zur Marke aufgefüllt. Dieser Lösung wurde ein aliquoter Teil von 5 ml entnommen und die Aktivität im Flüssigkeitszählrohr bestimmt. Durch Vergleich mit Standardlösungen wurde der Prozentgehalt an Wolfram berechnet, der in der wäßrigen Lösung verblieben war. Die Differenz auf 100% ergab den extrahierten Anteil, wenn er nicht gesondert bestimmt wurde; bei diesen Bestimmungen wurde die organische Lösung eingedampft, der Rückstand gelöst, auf 50 ml verdünnt und die Aktivität wiederum im Flüssigkeitszählrohr bestimmt. Die Summe der beiden Werte lag dabei stets zwischen 98,5 und 100,6%.

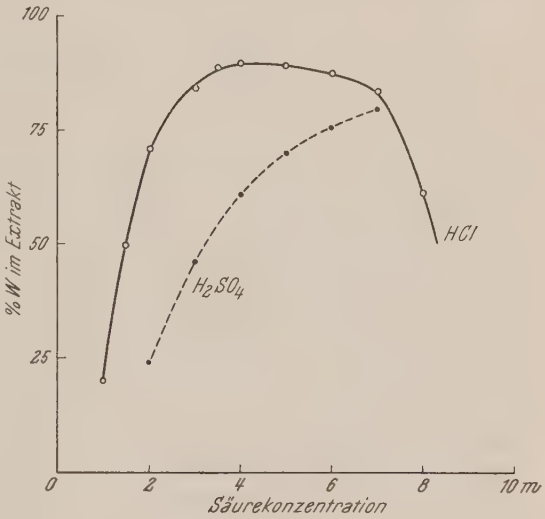


Abb. 2. Aciditätsabhängigkeit der Extraktion

Als nächstes wurde die für die Extraktion benötigte optimale Acidität ermittelt. Extrahiert wurde mit Diisopropyläther aus salzsäuren, teilweise auch aus schwefelsauren Lösungen. Die Versuche wurden genau wie oben angegeben ausgeführt; nur wurde diesmal bei jeweiliger Zugabe von 5 ml 5-n KSCN-Lösung die Säuremenge variiert. Auch die Bestimmungsmethode war die gleiche.

Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen sind in Abb. 2 zusammengefaßt. Danach erreicht in salzsauren Lösungen die Extraktion bereits bei 3,5-n HCl ihren Höchstwert und behält diesen dann bei. Erst bei mehr als 6-n HCl-Lösungen ist ein scheinbares Absinken zu beobachten, das durch einen Konzentrationsniederschlag verursacht wird, der — vermutlich durch Adsorption — die Extraktion des Wolframs behindert. Um diesen Niederschlag zu vermeiden und die Acidität zu erniedrigen, wurde nunmehr statt auf 50 ml auf 100 ml verdünnt. In schwefelsauren

Lösungen wird das Extraktionsmaximum erst bei höheren Aciditäten erreicht. Andere, wie z. B. salpetersaure Lösungen, wurden nicht untersucht, da sie Rhodanid zu leicht zersetzen.

Den Ergebnissen entsprechend wurde bei allen folgenden Versuchen aus 4-n Salzsäure extrahiert, da die Säurekonzentration so niedrig wie möglich sein soll, um ein Ausfallen von Neutralsalzen zu verhindern. Die Volumina sind ebenfalls möglichst klein zu halten, damit man mit wenig Extraktionsmittel auskommt. Das gleiche gilt auch für die Rückextraktion aus der organischen Phase.

Tabelle 1. Extraktionsdauer

Zeit in Minuten	% W im Extrakt
0,5	83,0
1	88,8
2	89,5
3	89,2
4	89,6
5	89,4

Die Extraktionsdauer wurde von vornherein etwas willkürlich auf 2 Minuten festgelegt; dies erwies sich später als völlig genügend. Die Durchführung der notwendigen Versuche geschah genau wie bei der Ermittlung der optimalen Acidität.

Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Demnach könnte man die Extraktionszeit ohneweiters auf die Hälfte reduzieren, ohne einen größeren Fehler zu begehen. Die 2 Minuten wurden jedoch beibehalten, besonders bei Versuchen mit anderen Extraktionsmitteln, da bei manchen das Gleichgewicht zwischen den Phasen unter Umständen erst nach längerer Zeit erreicht wird. Dies gilt besonders für Lösungsmittel mit höherer Viskosität, bei denen auch die Phasentrennung längereZeit beansprucht.

Tabelle 2.
Konzentrationsabhängigkeit

Wolframmenge μg	% W im Extrakt
60	89,2
120	89,6
180	89,5
300	89,4
600	89,0
900	89,4
1500	89,2

3. Wolframkonzentration

Bei den bisher beschriebenen Versuchen waren stets 180 μg W* angewendet worden. Zur Entscheidung, ob der Verteilungskoeffizient auch bei höheren Wolframkonzentrationen derselbe bleibt, wurden mehrere Versuche in gleicher Weise mit größeren Wolframmengen vorgenommen. Als erstes wurde unter Beibehaltung des Volumens von 50 ml die Wolframmenge variiert, ohne daß eine Änderung des Prozentgehaltes im Extrakt zu beobachten gewesen wäre (Tabelle 2).

Anschließend wurden mit Isopropyläther und Amylalkohol einige Versuche unternommen, um zu klären, ob es sich bei den verschiedenen Extraktionen um echte Gleichgewichte handelt, der Verteilungskoeffizient

also volumenunabhängig ist oder nicht. Extrahiert wurde aus 50 und 100 ml mit je genau 10 ml Extraktionsmittel. Die Antwort ist aus den Angaben der Tabelle 3 eindeutig ersichtlich.

Tabelle 3. Verteilungskoeffizienten

Extraktionsmittel	Verhältnis zur H_2O-Phase	% W im Extrakt	K_{org/H_2O}
Isopropyläther	10 : 100	80,5	41,3
	10 : 50	89,3	41,7
Amylalkohol	10 : 100	93,2	136,7
	10 : 50	96,5	137,8

Die dort angegebenen Verteilungskoeffizienten wurden nach der Formel

$$K = \frac{P \cdot (V_{H_2O}/V_{org})}{100 - P}$$

berechnet, die sich aus dem Nernstschen Verteilungssatz ableiten läßt. P ist dabei — in Prozenten ausgedrückt — der Anteil des Wolframs in der organischen Phase. Zu beachten ist außerdem, daß V_{org} und V_{H_2O} die Volumina der beiden Phasen nach der Gleichgewichtseinstellung bedeuten. Das ist wichtig, da bei verschiedenen organischen Lösungsmitteln deren Löslichkeit in Säuren (und umgekehrt) die Phasenvolumina stark verändern kann. Ein typisches Beispiel für ein solches Verhalten ist der Äthyläther, dessen Volumen beim Extrahieren zugunsten der wäßrigen Phase abnimmt, oder auch verschiedene Ketone. Beim Isopropyläther zeigt sich das gleiche bei höheren Säurekonzentrationen.

4. Organische Extraktionsmittel

Die Wahl eines Extraktionsmittels war erst möglich, nachdem eine Reihe organischer, mit Wasser nicht mischbarer Substanzen auf ihre Extraktionseigenschaften untersucht worden war. Hochviskose Flüssigkeiten, wie z. B. das mituntersuchte Tributylphosphat, eignen sich wegen schlechter Phasentrennung von Anbeginn nicht gut und werden erst interessant, wenn sie sehr hohe Verteilungskoeffizienten oder selektives Extraktionsvermögen (z. B. für Uranylnitrat) aufweisen. Spezifisch schwere Flüssigkeiten, die zur mehrmaligen Extraktion aus einem Scheidetrichter besser verwendet werden können, konnten — außer Nitrobenzol — zunächst nicht aufgefunden werden. Untersucht wurden unter anderem organische Ester, höhere Alkohole, Ketone; von spezifisch schweren Flüssigkeiten halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Die Versuche wurden wieder wie schon einige Male angegeben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Bei den mit

einem Stern bezeichneten Extraktionsmitteln wurde die organische Phase zur Rückextraktion des Wolframs zweimal mit je 15 ml 1-n Ammoniaklösung und anschließend mit 15-ml dest. Wasser ausgeschüttelt, die drei Extrakte in einem 50-ml-Meßkolben gesammelt, zur Marke aufgefüllt und wieder ein aliquoter Teil im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die Summe der beiden Wolframwerte — Restlösung plus Ammoniakextrakt — lag dabei stets zwischen 98,5 und 100,5%. Daraus folgt, daß die Rückextraktion praktisch quantitativ verläuft.

Tabelle 4. Organische Extraktionsmittel

Lösungsmittel	% W im Extrakt
n-Butylalkohol	95,2*
n- und i-Amylalkohol	96,5*
Benzylalkohol	94,5
Diäthyläther	92,4**, ***
Isopropyläther (IPÄ)	89,3*
Methylisobutylketon (MIBK)	96,5
Cyklohexanon	96,5***
Äthylacetat	96,0***
Amylacetat	91,8*, **
Tributylphosphat (TBP)	96,7
Benzol	0
Toluol	0
Chlor- und Brombenzol	0
Nitrobenzol	40,5*
Cyklohexan	0
Petroläther	0
Chloroform	0
Tetrachlorkohlenstoff	0
Trichloräthylen	0

* Erklärung im Text.
** Vor Gebrauch mit 4-n HCl gesättigt.
*** Volumverkleinerung der organischen Phase.

Tabelle 4 zeigt ferner, daß Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate zur Extraktion des Wolfram-Rhodanid-Komplexes ganz ungeeignet sind. Die halogenierten Kohlenwasserstoffe wurden daher nur zum Beschweren guter, leichter Lösungsmittel verwendet (s. weiter unten). Die anderen, durchwegs Sauerstoff enthaltenden Reagenzien weisen dagegen hohe Extraktionskoeffizienten auf, die sich nicht stark voneinander unterscheiden.

Eigenartig ist das Verhalten des Nitrobenzols, das etwa in der Mitte zwischen den beiden großen Gruppen liegt. Dies dürfte auf den Sauerstoffgehalt seiner Nitrogruppe zurückzuführen sein, die zur Bildung von Chelatbindungen befähigt ist. Verunreinigungen sind nicht anzunehmen,

da sämtliche Extraktionsmittel vor Gebrauch gereinigt wurden, meistens durch Destillation. Aus dem Prozentsatz des extrahierten Wolframs ergibt sich für Nitrobenzol ein Verteilungskoeffizient von 3,4; er ist also ziemlich niedrig. Dabei ist es das einzige brauchbare Extraktionsmittel mit einer Dichte größer als 1.

Tabelle 5. Mischungen

Extraktionsmittel	Mischungsverhältnis	% W im Extrakt
Isopropyläther-$CHCl_3$	1 : 1	0
Isopropyläther-CCl_4	1 : 1	0
Methyl-Isobutylketon-$CHCl_3$	1 : 1	61,0
Amylalkohol-$CHCl_3$	1 : 1	87,2
Butylalkohol-$CHCl_3$	1 : 1	88,3
Butylalkohol-$CHCl_3$	2 : 3	86,7

Um höhere Werte zu erhalten, wurden einige spezifisch schwere Mischungen aus guten Extraktionsmitteln und Halogenkohlenwasserstoffen hergestellt. Die Versuche wurden genau wie bei der Untersuchung der reinen Lösungsmittel ausgeführt. Es wurden wieder jeweils genau 10 ml der betreffenden Mischung zur Extraktion verwendet. Meistens wurde das Mischungsverhältnis 1 : 1 beibehalten, nur ausnahmsweise eines von 2 : 3. Der Unterschied in der Extraktionsfähigkeit der Mischungen war nur geringfügig. Interessant ist das Verhalten der Mischungen des Isopropyläthers, die überhaupt kein Extraktionsvermögen aufweisen, während alle anderen untersuchten Mischungen das Wolfram zu einem hohen Prozentsatz extrahieren, wie der Tabelle 5 zu entnehmen ist.

Tabelle 6. Dreifache Extraktion

Extraktionsmittel	Mischungsverhältnis	% W im Extrakt
Amylalkohol-$CHCl_3$	1 : 1	97,4
Butylalkohol-$CHCl_3$	1 : 1	97,7
Butylalkohol-$CHCl_3$	2 : 3	97,1

Die Alkoholmischungen wurden auch zur mehrfachen Extraktion verwendet. Die Ausbeuten sind jedoch selbst bei dreimaligem Ausschütteln nicht quantitativ (s. Tabelle 6). Der Grund für dieses Verhalten — nach Berechnung wären über 99,7% zu erwarten, wenn man die Werte der Tabelle 5 zugrunde legt — liegt darin, daß das Rhodanid beim ersten Ausschütteln zum größten Teil in die organische Phase übergeht, so daß die Verteilungskoeffizienten stark absinken, wie aus Abschnitt 2 hervorgeht. Werden jedoch vor jeder Wiederholung der

Extraktion 1 bis 2 ml 5-n Kaliumrhodanidlösung neu zugesetzt, steigt die Ausbeute auf den erwarteten Wert und wird fast quantitativ.

Interessant war auch das Verhalten des bereits erwähnten Tributylphosphats (TBP). Nicht nur, daß es sich gerade entgegengesetzt wie Äther verhielt — sein Volumen vergrößerte sich beim Extrahieren auf Kosten der wäßrigen Phase —, sondern es konnte auch beobachtet werden, daß sich radioaktives Wolfram auch dann in der organischen Phase befand, wenn kein Rhodanid anwesend war, wie es einmal irrtümlich geschah. Dies war allerdings nur anfänglich etwas überraschend; da aus salzsaurer Lösung extrahiert wurde, und Tributylphosphat bekanntlich ein ausgezeichnetes Extraktionsmittel für Eisen(III)-chlorid ist[13] — es weist für dieses in 6-n HCl einen Verteilungskoeffizienten von nahezu 50000 auf —, lag die Vermutung nahe, daß Wolfram ebenfalls in Form des Chlorids extrahiert wird. Das ähnliche Verhalten bei der Ätherextraktion ist ebenfalls bekannt. Dies wurde auch durch die folgenden Versuche bestätigt.

Tabelle 7. Tributylphosphatextraktion

Phosphatkonzentration m	% W im Extrakt	V_{org}* in ml	K_{org/H_2O}
0	98,95	58	68,3
0,5	95,9	61	15,0

* Volumen nach der Extraktion.

Im Scheidetrichter wurde eine 300 μg W* enthaltende Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert und nach Versetzen mit 25 ml konz. HCl mit dest. Wasser auf 50 ml verdünnt. Dann wurde sie mit genau 50 ml Tributylphosphat versetzt und 5 Minuten lang extrahiert; hierbei wurde auch die Verschiebung der Phasengrenzen beobachtet. Nach Ablassen und Auffüllen der wäßrigen Phase in einem 50-ml-Meßkolben wurde die Aktivität bestimmt. Von der organischen Phase wurde ein aliquoter Teil ohne Auffüllen der Messung unterworfen und die Gesamtaktivität berechnet. Ein zweiter Versuch wurde wie der erste durchgeführt, nur war die Lösung auch noch 0,5-m an Phosphorsäure.

Daß es sich hierbei tatsächlich um die Extraktion des Chlorids handelt, konnte außer aus dem Vergleich mit Eisen und Molybdän — bei diesem wurden bloß qualitative Versuche mit TBP angestellt, die ein gleiches Verhalten bestätigten — auch aus Parallelversuchen geschlossen werden, ^{185}W aus 3-n und 6-n Schwefelsäure zu extrahieren, ohne daß im Extrakt eine Aktivität zu finden gewesen wäre. Eine weitere Untersuchung wie z. B. der optimalen Acidität wurde nicht mehr vorgenommen, doch ergibt sich bereits aus dem wenigen die Möglichkeit, bei dem hohen Extraktionskoeffizienten von nahezu 70 und vielleicht noch höher Wolfram von den meisten Elementen abzutrennen; Eisen z. B. könnte durch Reduktion als Störung ausgeschaltet werden.

5. Störungen

Außer Wolfram bilden noch verschiedene andere Elemente Rhodanidkomplexe, von denen die meisten ebenfalls in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Am bekanntesten dafür ist Fe, daneben Co und Mo.

Nach *Fischer* und *Bock*[14], die über die Extrahierbarkeit von Scandiumrhodanid berichten, werden sogar Al, Be und Ti sowie eine Reihe anderer Elemente mitextrahiert, allerdings nur bei sehr hohen Rhodanidkonzentrationen (7-m). Bei niedrigen Konzentrationen ist ihre Extrahierbarkeit dagegen vernachlässigbar, wie eigene Versuche ergaben.

Die Störung durch Eisen läßt sich durch Reduktion leicht ausschalten. Zinn(II)-chlorid ist aber dazu nicht geeignet: Bei einer gegebenenfalls notwendigen Zerstörung des Rhodanids durch Oxydation fällt Zinnoxyd aus, von dem Wolfram mitgerissen wird. Sulfit, Titan(III)-salze und vor allem organische Reduktionsmittel, wie z. B. Ascorbinsäure, sind vorzuziehen. Sind sehr große Eisenmengen vorhanden, sollten sie vorher entfernt werden. Dazu kann man die Eisen(III)-chloridextraktion aus 5-n bis 6-n HCl mit Isopropyläther verwenden[15], wobei Wolfram nur spurenweise mitextrahiert wird, wie durch eigene Versuche mit Radiowolfram festgestellt wurde.

Ähnlich verhält sich auch Vanadium, das sich in seiner höchsten Wertigkeitsstufe am besten, in niedrigeren dagegen weniger gut extrahieren läßt. Nur in der höchsten Oxydationsstufe werden auch U, Ta, Ti, Cu und Au, in reduziertem Zustand Re, Pt und Pd mitextrahiert; Ga, In und andere Elemente stören weniger.

In allen Wertigkeiten sind Mo und Nb extrahierbar. Während sich dieses maskieren läßt, z. B. durch Oxalsäure, kann die Störung durch Mo nicht umgangen werden. Es muß mit Wolfram zusammen extrahiert und anschließend abgetrennt werden; dazu eignet sich die Sulfidfällung des Mo oder sein Komplex mit Kaliumäthylxanthogenat[16,17], der sich in Chloroform löst, während Wolfram nur spurenweise mitgerissen wird, was durch eigene Versuche mit Radiowolfram bestätigt werden konnte.

Tabelle 8. Störung durch Anionen

Störende Substanz	Menge in g	% W im Extrakt*
Natriumfluorid	0,05	3,5
Phosphorsäure	1	66,4
Oxalsäure	1	59,0
Weinsäure	1	63,5
Citronensäure	1	75,5
Ascorbinsäure	1	89,0
Essigsäure	1	89,1

* Vergleichswert ohne störende Substanz: 89,4%.

Die Störung durch Anionen ist wider Erwarten gering. Oxydationsmittel wie Salpeter- oder Perchlorsäure sollten allerdings abwesend sein. Komplexbildner wie Phosphate oder organische Säuren üben auf die Extrahierbarkeit erst in größeren Mengen einen vermindernden Einfluß aus; am stärksten ist er bei Fluorid, wie aus Tabelle 8 zu ersehen ist. Bei den dazu notwendigen Versuchen wurden wieder je 180 μg W* verwendet; vor dem Auffüllen wurde die betreffende Substanz eingewogen und, in wenigen Milliliter dest. Wasser gelöst, zugegeben. Extrahiert wurde mit Isopropyläther.

6. Natur der Komplexe

Die in Abschnitt 2 erwähnte, mit steigender Rhodanidkonzentration abnehmende Extrahierbarkeit des Wolframs dürfte mit der von der Rhodanidmenge abhängigen Komplexbildung zusammenhängen. Während anfangs zu wenig Rhodanid vorliegt, um das Bildungsgleichgewicht des Wolframrhodanidkomplexes zu dessen Gunsten zu verschieben, wird bei zu großem Überschuß ein anderer Komplex gebildet, der nicht mehr so gut extrahierbar ist.

Zudem liegt die Annahme nahe, daß die Komplexbildung über polare zu unpolaren Komplexen verläuft, die schlechter extrahiert werden, doch ist hier nichts Sicheres bekannt. Da ein Wolframkomplex mit sechs Rhodanidresten ohne Sauerstoffgehalt nicht bekannt ist, leiten sich die Komplexe vermutlich von den Ionen WO^{4+} und WO_2^{2+} ab. Es wäre dabei an Komplexverbindungen wie $[WO(SCN)_4]$ oder $[WO_2(SCN)_2]$ zu denken, die über Zwischenprodukte wie $[WO(SCN)_x]^{(4-x)+}$ erreicht werden. Bei Überschuß an Kaliumrhodanid entstünden dann $K_2[WO(SCN)_6]$ oder ähnliche Komplexe. Daß sich ein noch größerer Komplex mit acht Rhodanidresten bilden könnte, wie z. B. $K_2[W(SCN)_8]$, ist schon aus sterischen Gründen nicht anzunehmen; nur das größere Wolfram(IV)-ion gibt Komplexe mit acht Liganden, und nur mit den kleineren Cyanidionen.

Daß die neutralen Komplexe in saurem Medium (am besten eignet sich 4-n bis 5-n Salzsäure) nicht beständig sind, ist verständlich. Die entstehenden Komplexionen $[WO_2(SCN)_4]^{2-}$ bzw. $[WO(SCN)_6]^{2-}$ werden nun als $H_2[WO_2(SCN)_4]$ bzw. $H_2[WO(SCN)_6]$ durch polare organische Lösungsmittel extrahiert, die zur Chelatbildung befähigt sind.

Zu ähnlichen Überlegungen führt auch die Analogie zu Molybdän oder Eisen, da bekanntlich letzteres als $H[FeCl_4]$ mit Äther extrahierbar ist.

Welcher der erwähnten Komplexe in der organischen Phase am besten löslich ist und dadurch das Extraktionsmaximum bedingt, konnte bisher nicht entschieden werden.

Daß es sich eindeutig um Komplexe des Wolfram(VI) handelt, geht schon daraus hervor, daß selbst bei größeren Wolframmengen keine

Färbung zu bemerken war, während nach *Crouthamel* und *Johnson*[18] die Rhodanide von Wolfram(III) bis Wolfram(V) stark gefärbt sind. Auch dauert die Reduktion sonst sehr lang, selbst mit starken Reduktionsmitteln, während der Wolfram(VI)-komplex sofort nach Reagenszusatz extrahierbar ist.

Die Komplexe des Wolframs mit Rhodanid gehören zu seinen stärksten, von nur wenigen Ausnahmen abgesehen, wie z. B. jenen mit Fluorid; als Illustration dazu mag Tabelle 8 dienen, aus der gleichzeitig die Stärke der jeweiligen Komplexe geschätzt werden kann. Dies ist außerdem bei der Durchführung von Analysen von großer Bedeutung. Man kann z. B. Wolfram mit Phosphorsäure beim Aufschließen in Lösung halten; auch eignet sie sich zur Maskierung kleinerer Mengen Eisen. Noch besser ist zu diesem Zweck Ascorbinsäure verwendbar, da sie zusätzlich noch ein gutes Reduktionsmittel darstellt.

7. Analysen

Bevor an die Durchführung von Analysen geschritten werden konnte, wurden noch Versuche zur Ermittlung der maximalen Menge Eisen unternommen, die ohne gesonderte Abtrennung anwesend sein darf. Dabei zeigte sich, daß höchstens 100 mg Fe toleriert werden können, da bei größeren Mengen die Reduktion mit Ascorbinsäure unter sonst günstigen Extraktionsbedingungen nicht mehr vollständig ist und zu lange dauert.

Bei den Versuchen wurden Mengen von 180 μg W*, 2 mg Mo und 46, 92 bzw. 138 mg Fe verwendet. Es wurde genau nach der am Schluß angegebenen Vorschrift gearbeitet, wobei allerdings die Rückextraktion mit zweimal 15 ml 1-n NaOH erfolgte. Nach Zerstören des Rhodanids, Wiederaufnehmen des Rückstandes mit HCl und Auffüllen der Lösung auf 50 ml wurde die Aktivität bestimmt, ohne daß Molybdän abgetrennt worden wäre. Die Ausbeuten an Wolfram lagen bei 93,6, 94,2 und 93,8%.

Bei mehrfacher Rückextraktion — s. die Arbeitsvorschrift — wurden bessere Resultate erhalten. Bei Anwendung von 180 μg W*, 92 mg Fe und 1 mg Mo konnte das W* zu 99,1% wiedergefunden werden. Daraus ergibt sich, daß bei der Durchführung von Analysen durchaus befriedigende Resultate auftreten, wenn man von Verlusten absieht, die beim Aufschließen erfolgen. Bei kieselsäurehaltigem Material wird daher Auflösen in Fluß- und Salpetersäure empfohlen, um Verluste bei der Kieselsäureabscheidung zu vermeiden.

Anschließend wurden einige Silikatproben auf Wolfram untersucht. Bei zwei der Proben erfolgte zur Kontrolle eine Bestimmung nach einer anderen Methode[18]; die Probe 2 wurde nach der Isotopenverdünnungsmethode überprüft, wobei vom ^{185}W in der Hydrochinonfarblösung 98,2%

wiedergefunden werden konnten. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 9 zu entnehmen; die Werte sind durchaus vergleichbar.

Bei der Durchführung wurde genau die später angegebene Arbeitsvorschrift befolgt; bei der Parallelbestimmung der Probe 2 wurden vor dem Aufschluß 180 μg W* zugesetzt und die Probe zur Trockene verdampft. Nach der kolorimetrischen Wolframbestimmung wurden genau 5 ml der rotbraunen Hydrochinonlösung, also die Hälfte der Probe, in einen 50-ml-Meßkolben gebracht und mit dest. Wasser verdünnt; nach Erkalten wurde zur Marke aufgefüllt und ein aliquoter Teil im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Der Anteil an aktivem Wolfram wurde durch Vergleich mit einer Eichlösung, die 180 μg W* in 50 ml verd. Schwefelsäure (1 + 9) enthielt, ermittelt, und die ursprünglich vorhanden gewesene nicht radioaktive Menge Wolfram errechnet (Tabelle 9).

Tabelle 9. Wolframanalysen

Material	Resultate in μg W/g	Nach anderer Methode gefunden μg W/g	Bei Isotopenverdünnungsmethode gefunden μg W/g
Gesteinsprobe 1..	392	385	
Gesteinsprobe 2..	366	375	372
Flußsand	214	—*	

* Keine Vergleichsmöglichkeit (zu wenig Material).

Zur kolorimetrischen Bestimmung des Wolframs eignet sich im Anschluß an die Zerstörung organischer Substanz am besten die Hydrochinonmethode[19,20], da bereits eine schwefelsaure Lösung vorliegt. Gleichfalls möglich ist die Wolframbestimmung mit Kaliumrhodanid und Zinn(II)-chlorid[18]; Molybdän wird dabei bis zu fast farblosem Molybdän(III) reduziert, so daß es nicht mehr stört.

Diese Methode ist auch bei Stahlanalysen anwendbar, jedoch bei stark carbidhaltigem Material nicht zu empfehlen, da hierbei nicht kontrollierbare Verluste auftreten; Sodaaufschlüsse sind bei solchem Material nicht zu umgehen, bei dieser Methode aber nicht tragbar.

8. Analysenvorschrift

a) Reagenzien:

Amylalkohol, rein;
Amylalkohol-Chloroform-Mischung, 1 : 1;
Isopropyläther, rein;
Petroläther, rein;
Kaliumrhodanidlösung: 49 g in 100 ml (5-n);
Ascorbinsäurelösung: 20 g in 100 ml;
Ammoniaklösung, verdünnt (1 + 9);

Hydrochinonlösung: 10 g in konz. H_2SO_4 gelöst und mit dieser auf 100 ml aufgefüllt.

b) Arbeitsvorschrift:

Genau 1 g des Probematerials wird in 4-n bis 6-n HCl gelöst. Ist ein Aufschluß notwendig, wird die Kieselsäure abfluoriert und die Flußsäure vollständig abgeraucht. Nach Zusatz von 0,1 ml Phosphorsäure dampft man wieder bis fast zur Trockene ein, fügt 50 ml konz. HCl zu und verdünnt auf 100 ml. Bei sehr geringen Mengen Wolfram wird mit nur 20 ml konz. HCl aufgenommen und mit dem gleichen Volumen dest. Wasser verdünnt. Bei größeren Mengen jedoch verwendet man zur Weiterverarbeitung nur einen aliquoten Teil mit nicht mehr als 1 mg Wolfram.

Sind größere Mengen Eisen vorhanden, wie bei Stahlproben, wird nach Überführung in einen Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Isopropyläther 1 Minute lang ausgeschüttelt und die Ätherphase verworfen; dazu wird Absaugen der Ätherschichte empfohlen, um das Umfüllen der wäßrigen Phase zu vermeiden.

Zu der wolframhaltigen Lösung setzt man 5 ml Ascorbinsäurelösung zu und wartet, bis die gelbe Farbe des Eisen(III)-chlorids verschwunden ist. Man fügt noch 5 ml Rhodanidlösung zu und füllt mit 6-n HCl auf rund 50 ml auf. Dann extrahiert man mit zweimal 10 ml Amylalkohol-Chloroform und anschließend noch mit 20 ml Amylalkohol allein. Die organischen Extrakte werden in einem zweiten Scheidetrichter gesammelt und mit einigen Milliliter 4-n HCl kurz ausgeschüttelt, damit mechanisch mitgerissene Verunreinigungen wieder entfernt werden.

Vor der Rückextraktion versetzt man die organische Lösung noch mit 20 ml Petroläther, um die Phasentrennung zu erleichtern. Man schüttelt drei- bis viermal mit 15-ml-Portionen Ammoniaklösung aus und dampft diese bis zur Trockene ein. Durch Behandeln des Rückstandes mit einem Gemisch von Perchlorsäure und Schwefelsäure wird das mitextrahierte Rhodanid zerstört und die Schwefelsäure wieder durch Abrauchen entfernt.

Ist Molybdän in mehr als 20facher Menge im Vergleich zu Wolfram vorhanden (kleinere Mengen stören nicht), muß es vor dessen Bestimmung entfernt werden. Man schüttelt dazu die verdünnte, schwach saure Lösung nach Zugabe von festem Kaliumäthylxanthogenat mit 5-ml-Portionen Chloroform aus, bis dieses farblos bleibt. Die organische Substanz muß dann wieder zerstört werden.

Zur Bestimmung des Wolframs entfernt man die Schwefelsäure durch Abrauchen bis auf 1 bis 2 ml. Nach Erkalten bringt man die Lösung in einen trockenen 10-ml-Meßkolben, setzt 5 ml Hydrochinonlösung zu, füllt mit konz. Schwefelsäure bis zur Marke auf, bestimmt die Extinktion der rotbraunen Lösung bei 470 nm und vergleicht mit einer Eichkurve.

Zusammenfassung

Die Anwendbarkeit des Wolfram(VI)-komplexes mit Rhodanid für die analytische Praxis wurde untersucht; durch seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eignet sich der Komplex gut zur Trennung von anderen Elementen.

Unter Zuhilfenahme des radioaktiven Wolframisotopes ^{185}W konnten die optimalen Extraktionsbedingungen, wie Säure- und Rhodanidkonzentration, rasch ermittelt werden. Bei der Untersuchung verschiedener organischer Lösungsmittel zeigte Amylalkohol sowohl in reiner Form als auch in Mischungen mit Chloroform die besten Extraktionseigenschaften.

Da der Komplex zu den stärksten des Wolframs gehört, stören bei der Durchführung von Analysen nur wenige Anionen, am meisten Fluorid. Von den Kationen werden nach Reduktion des Eisens, wozu Ascorbinsäure empfohlen wird, nur wenige andere mitextrahiert; am störendsten wirkt Molybdän, das mitausgeschüttelt wird und anschließend entfernt werden muß. Zur Bestimmung des Wolframs eignet sich dann am besten die Hydrochinonmethode.

Summary

A study was made of the use of tungsten(VI) complex with thiocyanate in analytical practice. Because of its solubility in organic liquids the complex is well suited for separation from other elements.

By using the radioactive isotope ^{185}W, the optimal extraction conditions, such as the acid- and thiocyanate concentration, could be rapidly determined. When various organic solvents were tried, it was found that amyl alcohol, either by itself or mixed with chloroform, had the best extraction characteristics.

Since the complex is one of the most stable formed by tungsten, only a few anions interfere in the analysis; fluoride causes the most trouble. Among the cations, only a few interfere after the iron has been reduced (ascorbic acid is recommended for this purpose). The greatest interference comes from molybdenum, which is co-extracted and has to be removed subsequently. The hydroquinone method is then the best procedure for determining the tungsten.

Résumé

On a cherché à appliquer le complexe tungstène-VI-thiocyanate à l'analyse. Grâce à sa solubilité dans les solvants organiques, le complexe se prête bien à la séparation d'avec les autres éléments.

Au moyen de l'isotope radioactif du tungstène ^{185}W, on a pu trouver rapidement les conditions optimales d'extraction, ainsi que la concentration en acide et en thiocyanate. Après essai de divers agents de dissolution organiques, l'alcool amylique a montré les meilleures propriétés extractives, aussi bien sous sa forme pure qu'en mélange avec le chloroforme.

Etant donné que le complexe est l'un des plus robustes du tungstène, seuls quelques anions gênent pour effectuer les analyses, et surtout les fluorures.

Parmi les cations, après réduction du fer pour laquelle l'acide ascorbique est recommandé, seuls quelques autres sont extraits avec lui; le molybdène présente l'action la plus gênante, il doit être masqué et séparé complètement. Pour le dosage du tungstène, la méthode à l'hydroquinone convient alors le mieux.

Literatur

[1] *C. H. Gentry* und *L. G. Sherrington*, Analyst **73**, 57 (1948).
[2] *R. Vanossi*, An. assoc. quím. Argentina **40**, 176 (1952).
[3] *R. Vanossi*, An. assoc. quím. Argentina **42**, 59 (1954).
[4] *V. Patrovský*, Chem. Listy **51**, 1295 (1957).
[5] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. II. Herausgegeben vom Chemikerausschuß des Vereines deutscher Eisenhüttenleute. Düsseldorf: Verlag Stahleisen m. b. H. 1941. S. 507.
[6] *O. Minakawa*, Phys. Rev. **57**, 1189 (1940).
[7] *R. J. Prestwood*, private Mitteilung.
[8] *D. Saxon*, Phys. Rev. **74**, 1264 A (1948).
[9] *K. Fajans* und *W. H. Sullivan*, Phys. Rev. **58**, 276 (1940).
[10] *W. Kreger*, *L. D. McIsaac*, *J. L. Mackin* und *J. R. Lai*, Phys. Rev. **100**, 955 A, 953 (1955).
[11] *T. Thiry*, Bull. soc. roy., Liége **26**, 29 (1957).
[12] *S. Halberstadt*, Z. analyt. Chem. **92**, 86 (1933).
[13] *F. Bankman* und *H. Specker*, Z. analyt. Chem. **162**, 18 (1958).
[14] *W. Fischer* und *R. Bock*, Z. anorg. Chem. **249**, 146 (1942).
[15] *H. N. Nachtrieb* und *R. E. Fryxell*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3552 (1948).
[16] *S. L. Malowan*, Z. anorg. Chem. **108**, 73 (1919).
[17] *F. Pavelka* und *A. Laghi*, Mikrochem. **31**, 138 (1943).
[18] *C. E. Crouthamel* und *C. E. Johnson*, Analyt. Chemistry **26**, 1284 (1954).
[19] *G. Bogatzki*, Z. analyt. Chem. **114**, 170 (1938).
[20] *C. E. Bricker* und *G. R. Waterbury*, Analyt. Chemistry **29**, 1093 (1957).

Staatliches agrikulturchemisches Laboratorium, Helsinki, Finnland

Über die maßanalytische Bestimmung kleiner Eisenmengen. III

Von

Viljo P. Hirsjärvi, Birgit Salovius und **Maija Uosukainen**

(Eingegangen am 7. April 1960)

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um die Eisenbestimmung von Futtermittelgemischen direkt in dreiwertiger Form unter den in unserer vorigen Mitteilung beschriebenen Bedingungen[5] durch Titration mit Quecksilber(I)-nitrat in Anwesenheit von Ammoniumthiocyanat[3, 6, 7] vorzunehmen.

Tabelle 1

60 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(III) und wechselnde Mengen Schwefelsäure enthielt, wurden mit 0,005-n Quecksilber(I)-nitratlösung unter Verwendung von 1 ml einer 40%igen Ammoniumthiocyanatlösung als Indikator titriert

Normalität der H_2SO_4	% Fehler	
	Mittelwert	Streubereich
0,30	+ 0,43	± 0,28
0,65	+ 0,56	± 0,11
1,30	+ 0,76	± 0,17
1,65	+ 0,83	± 0,00
2,00	+ 0,91	± 0,07
2,30	+ 1,01	± 0,07
2,65	+ 1,33	± 0,00
3,00	+ 1,50	± 0,07
3,30	+ 2,31	± 0,07

Als Maßlösung wurde eine 0,005-n Quecksilber(I)-nitratlösung verwendet, die durch Verdünnen einer 0,05-n Lösung mit 5%iger Salpetersäure hergestellt war. Der Titer wurde sowohl gravimetrisch als auch maßanalytisch[6] kontrolliert. Das Eisen(III) wurde zu der zu analysierenden

Lösung aus einer Mikrobürette zugegeben, wobei genau 5,00 ml einer Lösung von Mohrschem Salz abgemessen wurden, die durch Kochen mit Wasserstoffperoxyd oxydiert war, 0,200 mg Eisen/ml enthielt und an Schwefelsäure 2-n war. Als Indikator wurde eine 40%ige Ammoniumthiocyanatlösung gebraucht. Die Reinheit der angewandten Chemikalien,

Tabelle 2

60 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(III) und wechselnde Mengen Orthophosphorsäure enthielt und an Schwefelsäure 2,00-n war, wurden wie in Tabelle 1 beschrieben titriert

Normalität der H_3PO_4	% Fehler			Farbumschlag des Indikators
	Mittelwert	Streubereich	Mittelwert bei Berücksichtigung der H_2SO_4-Korrektur	
0,20	+ 1,19	± 0,00	+ 0,28	
0,40	+ 0,74	± 0,00	— 0,17	
0,75	+ 0,11	± 0,00	— 0,80	
1,10	— 1,08	± 0,00	— 1,99	Farbe hell. Endpunkt schwer erkennbar
1,30	— 1,12	± 0,14	— 2,03	„

die Genauigkeit beim Arbeiten und die sonstigen Versuchsbedingungen waren die gleichen wie früher[5]. Bei der Berechnung der Analysenergebnisse wurde die Eisenmenge berücksichtigt, die in den verwendeten Chemikalien enthalten und kolorimetrisch bestimmt war. Der Einfluß der Variation

Tabelle 3

Wie in Tabelle 2 angegeben, aber an Stelle von Orthophosphorsäure wechselnde Mengen Kobalt

mg Co	% Fehler			Farbumschlag des Indikators
	Mittelwert	Streubereich	Mittelwert bei Berücksichtigung der H_2SO_4-Korrektur	
0,200	+ 1,02	± 0,29	+ 0,11	
0,500	+ 1,23	± 0,06	+ 0,32	
1,000	+ 1,16	± 0,00	+ 0,25	
1,500	+ 1,16	± 0,00	+ 0,25	Rötliche Farbe bleibt

des Schwefelsäuregehaltes ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Versuche erweisen, daß die Schwefelsäure die Analysenergebnisse vergrößert, wobei ihr Einfluß fortlaufend mit der Zunahme des Schwefelsäuregehaltes von 0,3- auf 3,3-n wächst (vgl. [6]). Der Einfluß der Variation des Orthophosphorsäuregehaltes ist in Tabelle 2 dargestellt. Daraus ist ersichtlich,

daß die Phosphorsäure bei Berücksichtigung des von der Schwefelsäure verursachten Fehlers keinen nennenswerten Fehler bedingt, wenn die Lösung an Phosphorsäure 0,20- bis 0,40-n ist. Bei größerem Phosphorsäuregehalt ist ihr das Analysenergebnis vergrößernder Einfluß dagegen wahrnehmbar. Eine 0,20-n Phosphorsäurelösung wirkt noch vergrößernd auf das Analysenergebnis, aber bei weiterer Zunahme des Phosphorsäure-

Tabelle 4

60 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(III) und 80 mg Calcium enthielt und an Schwefelsäure 3,30-n war, wurden wie in Tabelle 1 beschrieben titriert

mg Ca	% Fehler		
	Mittelwert	Streubereich	Mittelwert bei Berücksichtigung der H_2SO_4-Korrektur
80	+ 2,18	± 0,43	— 0,13

gehaltes wächst fortlaufend ihr das Analysenergebnis verkleinernder Einfluß (vgl. [1,6]). In einer stärker als 1,10-n Lösung ist die Indikatorfarbe nahe am Endpunkt der Titration wegen der Bildung nichtdissoziierten Eisenphosphats (vgl. [6]) so hell, daß ihr Verschwinden schwer zu erkennen ist. Es wurde festgestellt, daß Kupfer in einer Menge von 0,100 bis 1,000 mg etwas unregelmäßig einwirkt (vgl. [1,2]). Beim Anwachsen seines

Tabelle 5

60 ml einer Lösung, die an Schwefelsäure 2,00-n und an Orthophosphorsäure 0,08-n war und 1,000 mg Eisen(III), 80 mg Calcium und 1,000 mg Mangan sowie im zweiten Fall noch 1,000 mg Kobalt enthielt, wurden wie in Tabelle 1 beschrieben titriert

Begleitstoffe	% Fehler		
	Mittelwert	Streubereich	Mittelwert bei Berücksichtigung der H_2SO_4-Korrektur
80 mg Ca und 1,000 mg Mn..	+ 0,91	± 0,14	± 0,00
80 mg Ca, 1,000 mg Mn und 1,000 mg Co.....	+ 1,20	± 0,21	+ 0,29

Gehaltes auf 1,000 mg kam die Indikatorfarbe schnell zurück. Der Einfluß von Kobalt geht aus Tabelle 3 hervor. Unter den gewählten Versuchsbedingungen wirkt Kobalt in Mengen von 0,200 bis 1,500 mg vergrößernd auf das Analysenergebnis, aber sein Einfluß überschreitet gerade nicht mehr den von anderen Faktoren des Verfahrens herrührenden Fehler, wenn der von der Schwefelsäure verursachte Fehler in Betracht

gezogen wird (vgl. [1]). Beim Anwachsen des Kobaltgehaltes auf 1,500 mg verschwindet die rötliche Farbe des entstehenden Thiocyanatkomplexes (vgl. [4]) nicht beim Titrieren. Der Einfluß von Calcium geht aus Tabelle 4 hervor. Wird auch in diesem Fall der von der Schwefelsäure verursachte Fehler in Betracht gezogen, so zeigen 80 mg Calcium keinen stärkeren, das Analysenergebnis verkleinernden Effekt als der von anderen Ursachen des Verfahrens herrührende Analysenfehler (vgl. [1]). Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß 1,000 mg Mangan unter den gewählten Versuchsbedingungen neben den 80 mg Calcium nicht auf das Analysenergebnis einwirkt, wenn der Einfluß der Schwefelsäure berücksichtigt wird (vgl. [1,6]). Wenn in der Lösung zusätzlich 1,000 mg Kobalt enthalten ist, so ist das Analysenergebnis dann in dem Maß zu groß, wie auf Grund der Tabelle 3 zu erwarten war.

Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor, daß sich 1 mg Eisen(III) in einer 2-n Schwefelsäurelösung, die gleich große Mengen Kobalt und Mangan sowie 80 mg Calcium enthält und an Orthophosphorsäure 0,08-n ist, dadurch bestimmen läßt, daß man mit Quecksilber(I)-nitratlösung in Gegenwart von Ammoniumthiocyanat titriert, wenn der von der Schwefelsäure bedingte Fehler bei der Berechnung des Analysenergebnisses berücksichtigt wird. Die Eisenbestimmung läßt sich somit in phosphatarmen Futtermittelgemischen nach der nassen Veraschung mittels dieses Verfahrens vornehmen, unter der Voraussetzung, daß das in der Lösung befindliche Kupfer entfernt und ihr Schwefelsäuregehalt bestimmt wird, und daß der von der Schwefelsäure verursachte Fehler bei der Berechnung des Analysenergebnisses berücksichtigt wird.

Summary

The trials showed that 1 mg iron(III) can be determined in a 2 *N* sulfuric acid solution, which also contains large amounts of cobalt and manganese as well as 80 mg of calcium, and which is 0.08 *N* in orthophosphoric acid. The titration is made with mercurous nitrate in the presence of ammonium thiocyanate, and consideration is given in the computation of the analytical findings to the error due to the sulfuric acid. The iron may thus be determined in phosphate-poor feeding mixtures after wet ashing, provided the copper in the solution is removed and the sulfuric acid content is determined, and that the error due to the sulfuric acid is taken into account when making the calculations from the analytical data.

Résumé

Il résulte des expériences effectuées que l'on peut doser par cette méthode 1 mg de fer-III dans une solution d'acide sulfurique 2 *N* contenant également de grandes quantités de cobalt et de manganèse ainsi que 80 mg de calcium et 0,08 *N* en acide orthophosphorique; on titre avec une solution de nitrate

mercureux en présence de thiocyanate d'ammonium, si l'on tient compte dans le calcul d'analyse de l'erreur due à l'acide sulfurique. On peut effectuer le dosage du fer au moyen de ce procédé dans les mélanges de fourrages pauvres en phosphates après minéralisation par voie humide; on suppose que le cuivre a été éliminé, que l'on a déterminé la teneur de la solution en acide sulfurique et que l'on a tenu compte dans le calcul d'analyse, de l'erreur causée par cet acide.

Literatur

[1] *R. Belcher* und *T. S. West*, Analyt. Chim. Acta **5**, 268 (1951).
[2] *R. Belcher* und *T. S. West*, Analyt. Chim. Acta **5**, 364 (1951).
[3] *R. Belcher* und *T. S. West*, Analyt. Chim. Acta **5**, 472 (1951).
[4] *R. Belcher* und *T. S. West*, Analyt. Chim. Acta **6**, 470 (1952).
[5] *V. P. Hirsjärvi*, *B. Salovius* und *M. Uosukainen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 220.
[6] *R. Kumin*, Soil Sci. **53**, 211 (1942).
[7] *R. Kumin*, Soil Sci. **55**, 457 (1943).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Graz

Metallfällungen mit aliphatischen Arsonsäuren

Von

R. Pietsch

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. März 1960)

In einer Reihe früherer Arbeiten[1] wurden die metallfällenden Eigenschaften verschiedener aromatischer Arsonsäuren besprochen und auch die Wirkung von Kernsubstituenten in ihrer verschiedenen Lage gegenüber der Arsensäuregruppe an der Änderung der Fällungsbeginne einzelner Metallionen gezeigt.

Während aromatische Arsonsäuren in der analytischen Chemie zu den verschiedensten Zwecken Verwendung gefunden haben, etwa als Fällungsmittel[2–4], Tüpfelreagenzien[5,6] oder Indikatoren[7], wurden aliphatische Arsonsäuren, von ersten Anfängen abgesehen[8,9], kaum noch herangezogen. Dies kann seinen Grund einerseits darin haben, daß man bei den aromatischen Arsonsäuren weit besser in der Lage ist, den Gewichtseffekt auszubauen oder durch Variation der organischen Reste Differenzierungen vorzunehmen, oder auch darin, daß die ähnlichen Eigenschaften der anfangs bekannten aliphatischen Arsonsäuren keine Verbesserungsmöglichkeit durch Veränderung des aliphatischen Restes versprachen.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Differenzierung der von *F. Feigl* entdeckten Gruppenwirkung in organischen Reagenzien[10] durch verschiedene organische Reste am Beispiele der Arsonsäuren war es jedoch nicht nur interessant, die verschiedenen Isomeren bei substituierten aromatischen Arsonsäuren zu untersuchen, sondern auch einen Vergleich aliphatischer Arsonsäuren in einer homologen Reihe durchzuführen.

Prinzipiell wurde auch in diesem Falle der unter gleichen Konzentrations- und sonstigen Arbeitsbedingungen auftretende p_H-Wert des ersten Fällungsbeginnes zum Vergleich herangezogen. Wenn es dabei auch

möglich scheint, die visuell und mit einem Durchlaufphotometer ermittelten Fällungsbeginne zu vergleichen, so ist es doch auf keinen Fall zulässig, die jeweils bei den einzelnen Metallionen mit den verschiedenen Homologen erhaltenen maximalen Absorptionswerte der Fällungen zu vergleichen, wie dies bei aromatischen Isomeren[11] möglich war. Immerhin lassen sich aber aus dem Verlaufe der Fällungskurven auch hier gewisse qualitative Schlüsse ziehen.

Die untersuchten Äthyl-, n-Propyl- und n-Butyl-Arsonsäuren, die mit der bereits früher[12] von anderen Gesichtspunkten her bearbeiteten Methylarsonsäure eine homologe Reihe bilden, wurden jeweils in einer etwa 0,02-m Lösung gemeinsam mit dem zu untersuchenden Metallion von sauren p_H-Gebieten kommend unter Kontrolle des p_H-Wertes und der Lichtdurchlässigkeit der Lösung langsam neutralisiert. Die vorhandene Säure war dabei gegenüber dem jeweiligen Metall stets wieder in einem 15fachen molaren Überschuß vorhanden.

Experimentelle Ergebnisse

Äthylarsonsäure

Die Herstellung der Äthylarsonsäure erfolgte auf dem Wege über die Umsetzung von Äthylbromid mit Natriumarsenit nach *A. J. Quick* und *R. Adams*[13]. Der durch Analyse ermittelte Arsengehalt des Produktes stimmte mit dem theoretisch errechneten überein.

Tabelle 1

Metallion	Farbe des Niederschlages	p_H bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Be^{2+}	keine Reaktion		
Mg^{2+}	keine Reaktion		
Ca^{2+}	in konz. Lösung ab p_H 7 weiße Kristallfällung		
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	keine Reaktion		
Y^{3+}	weiß	3	quantitativ
La^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	1,5	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	1,5	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	keine Reaktion		
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	gelblich	1	quantitativ

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Metallion	Farbe des Niederschlages	p_H bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Mn^{2+}	weiß	5	quantitativ
Fe^{2+}	grünlich	5	nicht quantitativ
Fe^{3+}	keine Reaktion		
Co^{2+}	violett	5	quantitativ
Ni^{2+}	gelblich	5,5	quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	gelblich	5	quantitativ
Ag^{+}	gelblich	5	quantitativ
Au^{3+}	keine Reaktion		
Zn^{2+}	weiß	4	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	4,5	quantitativ
Hg^{+}	keine Reaktion		
Hg^{2+}	weiß	1,5	nicht quantitativ
In^{3+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	2,5	quantitativ
Sn^{4+}	keine Reaktion		
Pb^{2+}	weiß	4,5	quantitativ
$As^{3+, 5+}$	keine Reaktion		
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

Von den Metallen Ca, La, Ce, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb und Bi sind die Fällungen pulverig bis kristallin, die anderen Fällungen flockig. Auf die Tatsache, daß bei einer Reihe von Metallen keine Fällungsreaktion eintrat, wird später noch eingegangen.

Propylarsonsäure

Analog wie die Äthylarsonsäure wurde auch die Propylarsonsäure nach der Methode von *Quick* und *Adams*[13] hergestellt. Das erhaltene Produkt zeigte alle erwarteten Eigenschaften.

Tabelle 2

Metallion	Farbe des Niederschlages	p_H bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Be^{2+}	in konz. Lösung ab p_H 7 leichte Trübung		
Mg^{2+}	keine Reaktion		
Ca^{7+}	in konz. Lösung ab p_H 7 weiße krist. Fällung		
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		

(Fortsetzung der Tabelle 2)

Metallion	Farbe des Niederschlages	p_H bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Al^{3+}	weiß	5	nicht quantitativ
Y^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
La^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	2	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	keine Reaktion		
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	gelblich	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	5	quantitativ
Fe^{2+}	grünlich	3	nicht quantitativ
Fe^{3+}	gelblich	2	quantitativ
Co^{2+}	violett	4,5	quantitativ
Ni^{2+}	weiß	6,5	quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	weiß	3,5	quantitativ
Ag^{+}	gelb	5	quantitativ
Au^{3+}	keine Reaktion		
Zn^{2+}	weiß	4	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	4	quantitativ
Hg^{+}	weiß	3	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	1,5	quantitativ
In^{3+}	weiß	3	quantitativ
Sn^{2+}	weiß	1,5	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	3	nicht quantitativ
Pb^{2+}	weiß	4	quantitativ
$As^{3+, 5+}$	keine Reaktion		
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

Bei Propylarsonsäure sind nur mehr die Fällungen von Ca, La, Cd, Hg^{2+}, Pb und Bi kristallin oder pulverig, während alle anderen flockig sind. Die mit Sn^{4+} auftretende Fällung ist außerordentlich schleimig und kaum filtrierbar.

Butylarsonsäure

Die verwendete Butylarsonsäure wurde ebenfalls auf dem von *Quick* und *Adams*[13] angegebenen Wege hergestellt. Im Gegensatz zur Herstellung der Äthyl- und Propylarsonsäure traten jedoch bei der Reinigung des erhaltenen Rohproduktes in der Originalvorschrift nicht erwähnte

Tabelle 3

Metallion	Farbe des Niederschlages	p_H bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	4	quantitativ
Mg^{2+}	fällt ab p_H 7 aus konz. Lösungen		
Ca^{2+}	weiß	8	nicht quantitativ
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	3	quantitativ
Y^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
La^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	grün	2,5	quantitativ
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	gelblich	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	4	quantitativ
Fe^{2+}	grünlich	3	quantitativ
Fe^{3+}	bräunlich	1	quantitativ
Co^{2+}	violett	4	quantitativ
Ni^{2+}	gelblich	6	quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{4+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	weißgrün	3	quantitativ
Ag^{+}	gelbbraun	5	quantitativ
Au^{3+}	keine Reaktion		
Zn^{2+}	weiß	4	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	4	quantitativ
Hg^{+}	weiß	2	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	2,5	quantitativ
In^{3+}	weiß	2	quantitativ
Sn^{2+}	weiß	1	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	3,5	quantitativ
$As^{3+, 5+}$	keine Reaktion		
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

Schwierigkeiten auf. Bei der Kontrolle des Arsengehaltes der schön kristallisierten Säure konnte regelmäßig gefunden werden, daß darin um einige Prozente zu viel Arsen enthalten war. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser ließ sich die Reinheit des Produktes unter

großem Substanzverlust nur langsam verbessern, da auch das Trocknen des Produktes auf Schwierigkeiten stößt. Vermutlich dürfte die Reinigung über eine Destillation des leicht und in guter Ausbeute erhältlichen Butyldichlorarsins leichter und rationeller durchführbar sein. Diese Vermutung wird durch die Tatsache erhärtet, daß bei der Herstellung von Dibutylarsinsäure aus dest. Butylarsindichlorid niemals höhere Arsengehalte gefunden wurden.

In diesem Falle sind nur mehr die Fällungen von Mg, Ca, Cd und Hg kristallin oder pulverig, alle anderen hingegen flockig.

Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Zum Vergleich der Ergebnisse, die mit den drei erwähnten Säuren festgestellt wurden, werden auch jene herangezogen, die mit Methylarsonsäure[12] und mit Arsensäure erhalten wurden, da sich so ein Überblick über eine Folge homologer aliphatischer Arsonsäuren ergibt.

In der Tabelle 4 sind die mit den zu vergleichenden Säuren unter analogen Bedingungen erhaltenen Fällungsbeginne mit den einzelnen Metallen zusammengestellt.

Beim Übergang von der Arsensäure zur Methylarsonsäure ist beim Großteil der Metalle eine Abnahme der Fällbarkeit, also eine Verschiebung des p_H-Wertes des Fällungsbeginnes zu alkalischeren Werten zu erkennen. Diese Tendenz setzt sich bei einem Teil der Metalle beim Übergang zur Äthylarsonsäure mehr oder weniger deutlich fort. Dies geht in einigen Fällen so weit, daß eine Reihe von Metallen, die mit Arsensäure und auch mit Methylarsonsäure Fällungen ergeben, mit Äthylarsonsäure unter den gewählten Versuchsbedingungen überhaupt nicht ausfallen, wie etwa Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}. Bei diesen Metallen ist ferner in Gegenwart von Äthylarsonsäure im alkalischen Gebiet auch keine Ausfällung von Hydroxyden zu bemerken, so daß man nicht nur von einer ausbleibenden Fällung, sondern von einer Maskierung sprechen muß. Auf derselben Linie liegt vermutlich auch die Ursache für die nicht quantitativen Fällungen von Sn^{4+} und Be^{2+}.

Beim Übergang von der Äthylarsonsäure zur Propylarsonsäure werden bereits einige der vorerwähnten Metallionen, wie Fe^{3+} und Al^{3+}, wieder fällbar, während Cr^{3+} auch hier noch gegen eine Hydroxydfällung maskiert wird.

Bei Butylarsonsäure sind im allgemeinen wieder die bei Arsensäure vorhandenen Fällungs-p_H-Werte erreicht und auch alle Metalle wieder fällbar. Maskierungen wie bei den vorhergehenden Säuren treten nicht mehr auf.

In der Reihe der Homologen macht sich also um die Äthylarsonsäure eine Verschlechterung der Fällungseigenschaften bemerkbar. Dieses Ausbleiben von Fällungen bzw. die Verschlechterung der Fällbarkeit

Tabelle 4

p_H	H_3AsO_4	$CH_3AsO_3H_2$	$C_2H_5AsO_3H_2$	$C_3H_7AsO_3H_2$	$C_4H_9AsO_3H_2$
	Bi^{3+}, Zr^{4+}			Zr^{4+}	Zr^{4+}
1	Pb^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+} Th^{4+}, $Hg^{+,2+}$, $Sn^{2+,4+}$ (Ti^{4+}) Fe^{3+}	Zr^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+} Sn^{4+}, Bi^{3+} (Ti^{4+})	Zr^{4+}, UO_2^{2+}, Bi^{3+} Ti^{4+}, Th^{4+} (Hg^{2+})	Th^{4+}, UO_2^{2+}, Bi^{3+} Hg^{2+}, Sn^{2+}	Ti^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+} $Sn^{2+,4+}$, Bi^{3+}
2	UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+} In^{3+}, Fe^{2+}	Sn^{2+} (Hg^{+}) In^{3+}	Sn^{2+}	Ti^{4+}, Fe^{3+} Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}	Hg^{+}, In^{3+} Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Cr^{3+}, Hg^{2+}
3	Al^{3+}, Cr^{3+}	Al^{3+}, Y^{3+}	Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}	Hg^{+}, In^{3+} (Sn^{4+}) (Fe^{2+}) Cu^{2+}	Al^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} Pb^{2+}
4	Cd^{2+}, Co^{2+} Mn^{2+}, Zn^{2+}, Be^{2+}	Ce^{3+}, Cu^{2+} (Hg^{2+})	Zn^{2+} Cd^{2+}, Pb^{2+}	Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} Co^{2+}	Be^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}
5	(Ni^{2+})	La^{3+}, Mn^{2+} (Fe^{2+}) Co^{2+}, Ag^{+}, Cd^{2+} (Pb^{2+}) (Be^{2+}) (Zn^{2+})	Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} Ag^{+} (Fe^{2+}) Ni^{2+}	(Al^{3+}) Mn^{2+}, Ag^{+}	Ag^{+}
6	(Ba^{2+})	(Ni^{2+})		Ni^{2+}	Ni^{2+}
7		(Fe^{3+})		(Be^{2+})	
8	(Sr^{2+}) (Ca^{2+}) (Mg^{2+})	(Mg^{2+})			(Ca^{2+})

muß jedoch keineswegs auf eine fehlende Reaktion zwischen den Metallionen und der betreffenden Säure zurückzuführen sein. Infolge des Ausbleibens der Hydroxydfällungen ist vielmehr auf eine Bildung löslicher Verbindungen zu schließen.

Keine Veränderung der Fällungsbeginne in der Reihe der Homologen zeigen nur Zr, Bi, Th und UO_2, die mit allen untersuchten Arsonsäuren am leichtesten fällbar sind. Diese Metalle zeigen also eine außerordentliche Affinität zur Arsensäuregruppe und werden durch den organischen Rest nicht tangiert. Eine starke Veränderung der Fällungsbeginne zeigen die

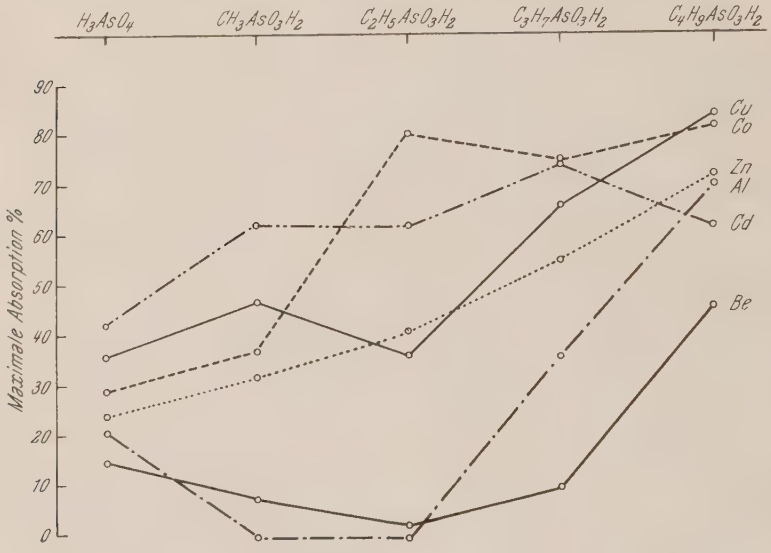


Abb. 1. Veränderung der bei Fällungen erzielbaren maximalen Absorption

Ionen Fe, Al, Cr, In, Hg, Be und Ni, während alle anderen Metallionen nur schwache Veränderungen erkennen lassen.

Bereits eingangs wurde erwähnt, daß die bei bei den Fällungskurven auftretende maximale Lichtabsorption im Falle einer homologen Reihe nicht mehr so streng vergleichbar ist wie bei isomeren Substanzen. Bei Berücksichtigung nur eines Metalls wird sich jedoch aus dem Gang der Veränderung der maximalen Absorption manche Aussage ableiten lassen.

In der Abb. 1 sind für einige Metalle die bei den Fällungskurven mit den einzelnen Säuren erhaltenen maximalen Absorptionen wiedergegeben. An die Einzelwerte kann in diesem Diagramm natürlich kein allzu strenger Maßstab gelegt werden, da sie sich, wie erwähnt, nicht streng vergleichen lassen und auch durch die vielfach verschiedene

Beschaffenheit der auftretenden Fällungen Veränderungen der Werte eintreten. Immerhin läßt sich aus dem Diagramm erkennen, daß sich bei solchen Metallen, bei denen in der Homologenreihe keine starken Änderungen der Fällungsbeginne auftraten, die maximal auftretende Absorption von der Arsensäure zur Butylarsonsäure erhöht. Dies ist durch die ansteigende Größe des organischen Radikals auch verständlich.

Bei Al^{3+} und Be^{2+}, die wegen ihrer Farblosigkeit aus der Reihe der starke Veränderungen der Fällungsbeginne zeigenden Metalle ausgewählt wurden, ist jedoch ein deutlich anderer Verlauf der Änderung der maximalen Absorption zu erkennen. Bei dem nicht gänzlich gegen die Hydroxydfällung maskierten Be^{2+}-Ion tritt eine geringe Fällung ein, die sich jedoch im Gegensatz zu den anderen angeführten Ionen in der Reihe der Homologen zuerst vermindert, später jedoch stark ansteigt. Im Falle des Al^{3+}, das teilweise überhaupt keine Fällung zeigt, ist die Änderung besonders stark.

Bei Fe^{3+} und Cr^{3+}, die ebenfalls in diesen Vergleich gehören, läßt sich infolge der Farbänderung, die bei der langsamen Neutralisation einer die betreffenden Säuren enthaltenden Lösung eintritt, kein strenger, graphisch vergleichbarer Gang angeben. Bei Eisen(III)-ion tritt mit Arsensäure bei p_H 1 bis 2 eine gut ausgebildete Fällung ein. Bei Methylarsonsäure tritt ab etwa dem gleichen p_H eine Farbvertiefung ein, die bis ins alkalische Gebiet bestehen bleibt. Eine analoge Farbänderung, die sogar bis ins stark alkalische Gebiet beständig ist, tritt bei Gegenwart von Äthylarsonsäure auf. Mit Propylarsonsäure entsteht zwar bei p_H 2 eine leichte Trübung, die sich jedoch beim Alkalisieren nicht wesentlich verstärkt und scheinbar im Gleichgewicht mit einer dunkelbraunen, gelöst bleibenden Verbindung steht. Erst mit Butylarsonsäure tritt wieder eine normale quantitative Fällung ein. Bei Chrom(III)-ion liegen praktisch die gleichen Verhältnisse unter Ausbildung einer dunkelgrünen klaren Lösung vor, nur mit dem Unterschied, daß auch bei Propylarsonsäure noch keinerlei Trübung eintritt.

Zur näheren Untersuchung der beobachteten Veränderungen wurden einerseits die Fällungen einer Reihe von Metallionen analysiert und auch die Verhältnisse beim fallweisen Ausbleiben der Fällungen studiert.

Zu diesem Zwecke wurden bei denjenigen p_H-Werten, die bereits eine maximale Fällung ergeben, Niederschläge präparativ hergestellt und luftgetrocknet analysiert. Dabei wurde so vorgegangen, daß nach Aufschluß mit Schwefelsäure-Salpetersäure das Arsen abdestilliert und jodometrisch titriert wurde, während die Metalle in der Restlösung bestimmt wurden. In der Tabelle 5 sind die dabei erhaltenen, abgerundeten Ergebnisse wiedergegeben.

Die Zahlen der Tabelle 5 geben die Anzahl der in den Niederschlägen vorhandenen Arsonsäurereste für ein einzelnes Metallion an. Es wurde

versucht, die Metalle so anzuordnen, daß die größten Verhältniszahlen an der Spitze stehen, was nicht in allen Fällen zu Übereinstimmung bei den Homologen führte (Cu, Al und Be). Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen möglicherweise keinen definierten Niederschlägen mehr. Allgemein kann man aus der Aufstellung jedoch erkennen, daß diejenigen Ionen, die eine starke Veränderung der Fällungs-p_H-Werte zeigen und auch eine erhebliche Verminderung oder ein völliges Ausbleiben der Fällungen ergeben, an der Spitze der Tabelle zu stehen kommen, also einen höheren Anteil an Arsonsäureresten in den Niederschlägen haben als jene, die diese Veränderungen nicht zeigen. Zu den Ionen an der Spitze würde noch das Sn^{4+} gehören und es fällt auf, daß es stets mehrwertige Ionen sind, während die zweiwertigen Ionen erst danach zur Einreihung kommen.

Tabelle 5

Metallion	Moleküle Säure je Metallion in den Fällungen				
	H_3AsO_4	$CH_3AsO_3H_2$	$C_2H_5AsO_3H_2$	$C_3H_7AsO_3H_2$	$C_4H_9AsO_3H_2$
Cr^{3+}	1,5	—	—	—	1,5
Fe^{3+}	1,5	—	—	1	1
Al^{3+}	1	0,5	—	(0,2)	1,5
Be^{2+}	1	(0,2)	—	0,5	1
Co^{2+}	1	0,5	1	1	1
Ni^{2+}	1	0,5	1	1	1
Cu^{2+}	0,5	1	1	1	1

Bei jenen Ionen, bei denen nicht nur keine Fällung eintrat, sondern für die sogar eine gewisse Maskierung festgestellt werden konnte, wurde einerseits der Versuch einer potentiometrischen Titration mit den Arsonsäuren in verschiedenen p_H-Gebieten unternommen, anderseits versucht, das Ausmaß der Maskierung gegen Hydroxydfällung durch verschieden große Arsonsäurezusätze bei Fällungen festzustellen.

Die potentiometrischen Titrationskurven zeigten bei Chrom(III)-ionen mit Methyl-, Äthyl- und Propylarsonsäure einwandfreie Wendepunkte in den Titrationskurven, die jedoch nicht so scharf ausgeprägt sind, daß ein zu Titrationszwecken verwendbarer Sprung vorliegt. Bei Eisen(III)-ionen läßt sich nur bei Titration mit Methylarsonatlösungen ein gut erkennbarer Wendepunkt erhalten, der selbstverständlich mit dem etwa mit Komplexon erhältlichen Sprung in der Titrationskurve nicht zu vergleichen ist. Mit Äthylarsonsäure kann man weder mit Eisen(III)-ionen noch mit Aluminium irgendwelche Wendepunkte erhalten. Diese Ergebnisse bestätigen die schon aus dem Vergleich der Fällungskurven abgeleiteten Aussagen, daß die Maskierung der Chrom(III)-

ionen durch die betreffenden Arsonsäuren wesentlich stärker ist als jene der Eisen(III)-ionen.

Um das Ausmaß der Maskierung gegen eine Hydroxydfällung zu ermitteln, wurden einer Reihe normaler Hydroxydfällungen steigende Mengen der Arsonsäuren zugegeben, die zur Maskierung der Ionen geeignet sind. Die in Gegenwart dieser Säuremengen ausfällbaren Mengen der Metallionen wurden sodann bei Eisen(III)-ion durch Titration mit Komplexon, bei Chrom jodometrisch und bei Aluminium gravimetrisch festgestellt. Zum Vergleich wurden analoge Versuche auch mit anderen bekannten Komplexbildnern durchgeführt.

Die Abb. 2 zeigt die Ergebnisse. Zu 4,6 ml einer 0,1-m Eisenlösung wurden einerseits steigende Mengen einer 0,1-m Methylarsonatlösung zugegeben und hierauf das Eisen mit Ammoniak bei 80° gefällt. Die zur Titration der gefällten Eisenmengen verbrauchten Milliliter 0,1-m Komplexonlösung werden den zur Maskierung verwendeten Milliliter der Methylarsonatlösung gegenübergestellt. Anderseits zeigt die Abb. 2 die Ergebnisse, die mit 0,1-m Komplexonlösung bzw. $^3/_{10}$-m Sulfosalicylsäurelösung als Maskierungsmittel erhalten wurden.

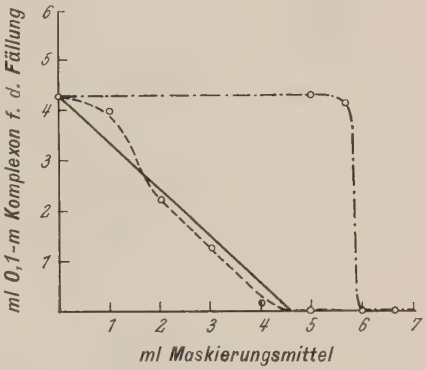


Abb. 2. Maskierung von Fe^{3+} gegen Hydroxydfällung
——— 0,1-m Komplexon
------- 0,1-m $CH_3AsO_3H_2$
-·-·-·- $^3/_{10}$-m $HO \cdot (C_6H_3) \cdot (COOH) \cdot SO_3H$

Aus dem Kurvenverlauf kann man entnehmen, daß zwischen der in Lösung gehaltenen Eisenmenge und der zugesetzten Menge Methylarsonsäure eine fast ebenso gute Proportionalität besteht, wie wenn Komplexon als Maskierungsmittel verwendet wird.

Ganz anders jedoch ist der Kurvenverlauf bei Sulfosalicylsäure als Maskierungsmittel, die unter den gegebenen Bedingungen keinen sehr starken Eisenkomplex mehr liefert. Hier wird bis zu einem gewissen Zusatz von Sulfosalicylsäure praktisch das gesamte Eisen gefällt. Wenn jedoch hernach dieses noch keine merkliche Komplexbildung entfaltende Verhältnis von Eisen und Sulfosalicylsäure nur unwesentlich überschritten wird, bleibt fast das ganze Eisen komplex gebunden in Lösung. Dieser Vergleich zeigt, daß in dem vorliegenden p_H-Gebiet Methylarsonsäure ein stärkeres Maskierungsmittel ist als Sulfosalicylsäure und eher dem Komplexon ähnelt.

Diese unter analogen Arbeitsbedingungen auftretenden Kurvenformen lassen auch gut erkennen, daß es sich bei Eisen und Aluminium

mit Äthylarsonsäure um eine relativ schwächere Maskierung handelt. Die in der Abb. 3 wiedergegebenen Kurven zeigen einen analogen Verlauf wie die der Maskierung des Eisens mit Sulfosalicylsäure entsprechende Kurve der Abb. 2. Sie wurden aus Versuchen erhalten, bei denen neben

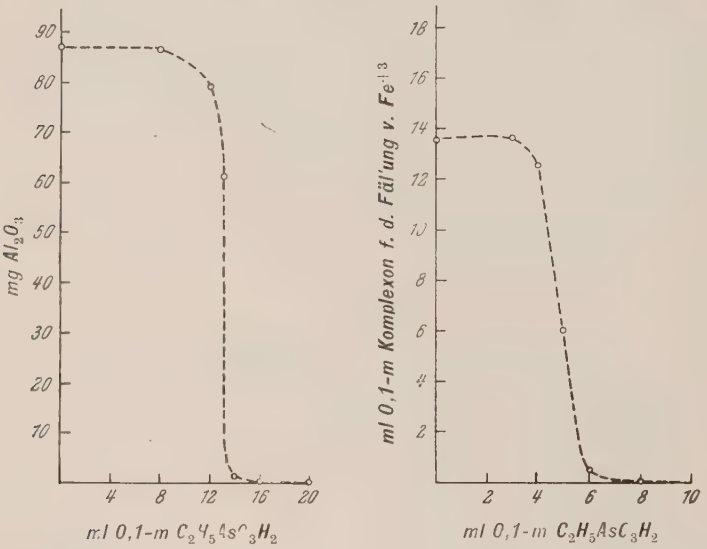


Abb. 3. Maskierung von Al^{3+} und Fe^{+3} durch $C_2H_5AsO_3H_2$ gegen Hydroxydfällung

der als Maskierungsmittel verwendeten 0,1-m Äthylarsonsäure entweder 13,8 ml 0,1-m Eisen- oder 16,6 ml 0,1-m Aluminiumlösung vorhanden waren.

Aus den so ermittelten Kurven läßt sich jedoch auch diejenige Menge an Maskierungsmittel erkennen, die notwendig ist, um eine gewisse Menge Metallionen gegen eine Hydroxydfällung quantitativ zu maskieren.

Tabelle 6

Metallion	Moleküle Säure je Metallion zur Maskierung				
	H_3AsO_4	$CH_3AsO_3H_2$	$C_2H_5AsO_3H_2$	$C_3H_7AsO_3H_2$	$C_4H_9AsO_3H_2$
Cr^{3+}	—	1	2	2	—
Fe^{3+}	—	1	(2/3)	—	—
Al^{3+}	—	—	(1)	—	—

In der gleichen Anordnung wie bei Tabelle 5 sind in der Tabelle 6 abgerundet die Anzahlen der notwendigen Moleküle Arsonsäuren wiedergegeben, die für die einzelnen Metallionen notwendig sind, um sie quantitativ in Lösung zu halten. In Klammern gesetzt sind jene Zahlen, die

sich auf Fälle schwächerer Maskierung beziehen, wo also kein Wendepunkt der potentiometrischen Titrationskurven zu erkennen ist.

Die Tatsache des Auftretens von Wendepunkten der potentiometrischen Titrationskurven läßt im Zusammenhang mit den anderen mitgeteilten Beobachtungen den Schluß zu, daß auch in jenen Fällen, wo keine Fällungen mit Arsonsäuren eintreten, eine Reaktion stattfindet, die aber dann zu löslichen, vermutlich komplexen Verbindungen führt. Daher lassen sich auch die Tabellen 5 und 6 vereinigen und geben in ihrer Gesamtheit das Verhältnis wieder, in denen die homologen Arsonsäuren mit Metallionen in Reaktion treten. Die Werte zeigen ein von unten nach oben im allgemeinen kontinuierlich zunehmendes Verhältnis der miteinander reagierenden Metall- und Säureionen, wobei hinsichtlich der Fällung oder Komplexbildung kein Unterschied gemacht sei.

Da jedoch in der Methyl-, Äthyl- und Propylarsonsäure die gleiche wirksame Gruppe, nämlich die Arsensäuregruppe, vorliegt wie in der Butylarsonsäure und in allen anderen Arsonsäuren, ist zu vermuten, daß die ungewöhnliche Erscheinung der Bildung löslicher Komplexe nicht oder zumindest nicht ausschließlich der Arsensäuregruppe zuzuschreiben ist, sondern wenigstens teilweise dem aliphatischen Rest, wobei scheinbar bei der Äthylgruppe das Optimum der Wirksamkeit vorliegt.

Erwähnt soll noch werden, daß es nicht möglich war, die gebildeten löslichen Verbindungen mit organischen Lösungsmitteln zu extrahieren, und daß auch die Dissoziationskonstanten der untersuchten Arsonsäuren keinen Hinweis auf das gezeigte Verhalten liefern, da sie praktisch gleich groß sind.

Zusammenfassung

Das analytische Verhalten der Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylarsonsäure gegenüber einer Reihe von Metallionen wird beschrieben. Neben der Angabe der Fällungsbeginne der Metallionen mit den einzelnen Arsonsäuren werden auch Maskierungsreaktionen aliphatischer Arsonsäuren beschrieben. Die Wirkungsweise der einzelnen Säuren wird verglichen.

Summary

The analytical behavior of ethyl-, *n*-propyl-, and *n*-butyl arsonic acids toward a number of metal ions is described. The report includes a statement of the start of the precipitation with the individual arsonic acids, and also describes the masking reactions of aliphatic arsonic acids. The mode of action of the individual acids is compared.

Résumé

Description du comportement analytique des acides éthyl, *n*-éthy , *n*-propyl et *n*-butylarsonique en présence de divers ions métalliques. Les

auteurs fournissent des données sur les commencements de précipitation des ions métalliques par chacun des acides considérés et décrivent également des réactions complexantes de ces acides arsoniques aliphatiques. Les modes d'action de chacun d'entre eux sont comparées entre elles.

Literatur

[1] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 954, 1019; **1957**, 161, 699, 705, 796; **1958**, 220; **1959**, 854, 861.

[2] *A. Rice, H. C. Fogg* und *C. James*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 895 (1926).

[3] *N. Knapper, K. A. Craig* und *G. C. Chandlee*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3945 (1933).

[4] *A. K. Majumdar*, J. Ind. Chem. Soc. **21**, 119, 157, 187 (1944); **22**, 313 (1945).

[5] *F. Feigl, P. Krumholz* und *E. Rajmann*, Mikrochem. **9**, 395 (1931).

[6] *V. J. Kuznetsov*, J. Gen. Chem. **14**, 914 (1944).

[7] *G. Rady* und *L. Erdey*, Z. analyt. Chem. **152**, 253 (1955).

[8] *G. C. Chandlee* und *F. W. Arnold*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 8, 591 (1935).

[9] *R. Chandelle*, Bull. soc. chim. Belgique **46**, 283, 427 (1937).

[10] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press. 1949.

[11] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1019; **1957**, 796.

[12] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 220.

[13] *A. J. Quick* und *R. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 805 (1922).

Department of Chemistry and Applied Chemistry, The Royal Technical College, Salford, Lancs.

New Reagents for the Colorimetric Determination of Microgram Quantities of Nitrite

By

L. S. Bark and **R. Catterall**

With 4 Figures

(Received April 8, 1960)

Established methods for the determination of nitrite ion are based on three main types of reaction:

1. Formation of a colour by reaction of the nitrite with phenolic compounds[1,2].

2. Reaction with miscellaneous reagents such as 2-amino-4-chloromethyl thiazolyl hydrochloride[3], 3-methyl-1-phenyl pyrazolone[4], and N,N,N′,N′-tetramethyl benzidine[5].

3. Formation of a diazonium compound which is then coupled with a suitable second compound.

The above methods have several disadvantages: In the first type of reaction the intensity of the colour is dependent upon the pH of the solution and does not obey Beer's Law with respect to nitrite ion concentration.

Whilst reactions of the second type give relatively stable colours whose intensities are proportional to nitrite concentration, the reagents used are generally difficult to prepare in a pure state.

Probably the best known and most widely used of the coupling reactions is the Griess method[6] using α-naphthylamine and sulphanilic acid. This has been modified by various workers including *Zeller*[7] who developed it for nitrite concentrations of not greater than 0.02 p. p. m. in waters, by repeated extraction of the colour with *n*-butanol. *Ato* and *Aoki*[8] replaced the sulphanilic acid by phenol disulphonic acid and claimed thereby to be able to determine 0.05 to 0.2 p. p. m. of nitrogen as nitrite by measurement of the very intense colour produced. In the presence

of many metal ions, however, the Beer's Law relationship did not obtain; slight traces of Fe(III) and more than 50 p. p. m. of Al(III), Cu(II) and Pb(II) interfered with the formation of the colour.

Among other diazonium compounds and coupling reagents which have been suggested are the diazonium compound formed from procaine hydrochloride coupled with ethanolic thymol[9], and the diazonium compound of *N*-(1-naphthyl)-ethylene diamine coupled with sulphanilamide[10]. This latter reaction is claimed to be superior to all others involving coupling, since the colour is formed fairly quickly and is stable for approximately two days.

In all methods involving the formation of a dyestuff by coupling, the diazonium compound itself is coloured but is too unstable to be of

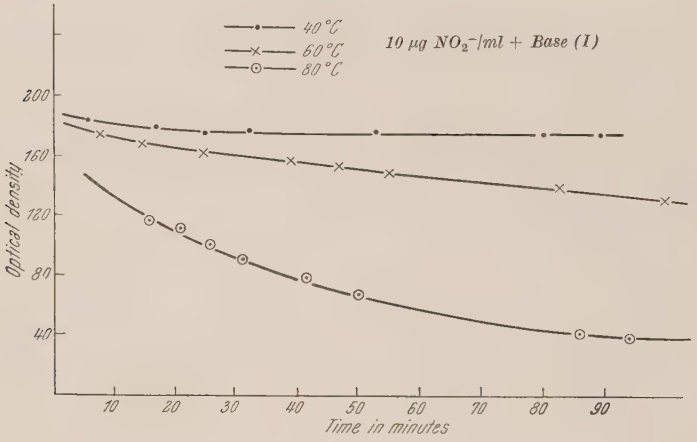


Fig. 1

direct use. Since diazonium compounds are thermally unstable, the methods involve cooling the reaction mixture to below 10° C so that losses are reduced to a minimum. The quantitative formation of the diazonium compound is thus slow, and the whole method is time consuming.

The authors have investigated the use of some nitrogen heterocycles as reagents for the determination of nitrite[11]. *N*-(2-amino-phenyl) morpholine (I) and *N*-(2-amino-phenyl) piperidine (II) have proved of use in the determination of microgram quantities of nitrite ion.

Having noted that aqueous solutions of the hydrochlorides of (I) and (II) developed intense orange colours in the presence of nitrous acid, and that these colours were apparently stable for some time, the u. v. spectra of the diazonium compounds formed by (I) and (II) were examined.

Pronounced absorption peaks were noted at a wavelength of 435 nm for (I) and 445 nm for (II). The molar extinction coefficients of both compounds were approximately equal.

The rate of formation of maximum colour at various temperatures was investigated using solutions containing 10 μg NO_2^-/ml. The results are shown in Fig. 1 for (I) and Fig. 2 for (II).

From these graphs, it is apparent that for practical purposes, at room temperature, the maximum intensity of colour for (I) is developed immediately, whereas for (II) the colour develops more slowly, requir-

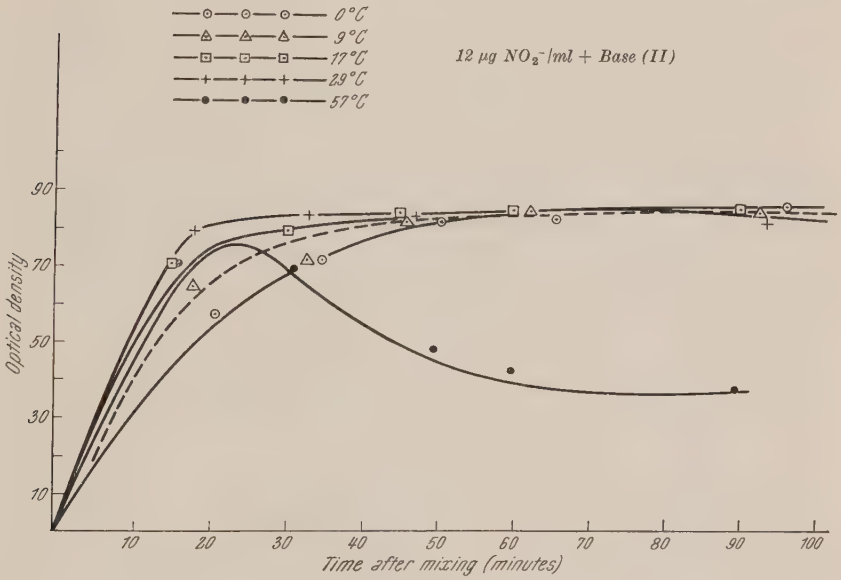


Fig. 2

ing 40 minutes to attain maximum intensity at 18° C but only 25 minutes at 30° C.

Although the rate of loss of intensity, resulting from thermal decomposition of the diazonium compound, increases with temperature and becomes appreciable at higher temperatures, the relative stability of (I) is such that even at 40° C the loss in intensity after two hours is less than 7%. If the diazonium compounds are kept in the dark, the loss of intensity at room temperature is less than 1% after 24 hours.

These measurements were obtained using a thermostated cell carrier in the light-proof compartment of a spectrophotometer. However, on exposure to daylight, the intensity of the colour decreased. Results obtained from investigations of the loss of intensity on exposure to light

are shown in Fig. 3 and Fig. 4. It may be seen that exposure to light for a short time (say 10 minutes) causes no appreciable loss of intensity for the colour developed with 10 μg NO_2^-/ml.

The effect of nitrite concentration on the colour was investigated using solutions of sodium nitrite containing between 0.2 and 20 μg

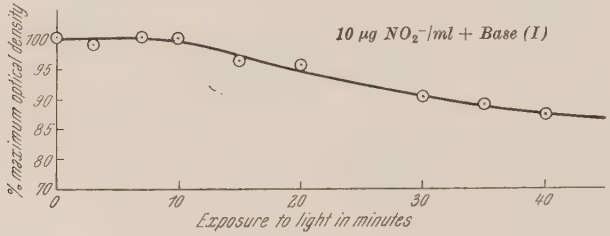


Fig. 3

NO_2^-/ml, mixed at room temperature with an acidic solution of (I) or (II) containing 50 μg of base/ml. Using (I), the absorption of light at 435 nm was measured immediately after adding the acid solution of the base to the nitrite. Using (II), the absorption at 445 nm was measured after the solution had been allowed to stand in the dark for 40 minutes.

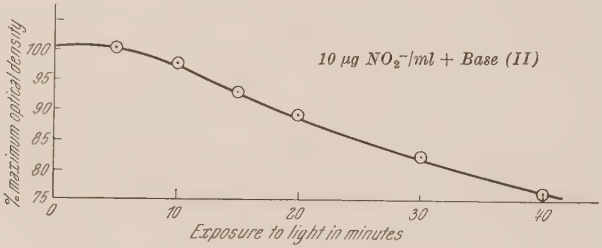


Fig. 4

In both cases the intensity of the colour produced was strictly proportional to the concentration of the nitrite used. The results were reproducible to 0.05 μg/ml, the reaction is sensitive to 0.05 μg/ml using a 1-cm light path.

The effect of substances additional to the nitrite ion was investigated and it was found that:

1. up to a 200 fold excess of either base did not interfere;

2. excess of acid did not interfere;

3. when present in concentrations of up to 200 μg/ml, the following ions had no effect on colour formation:

NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, *Tl^+;
Ba^{2+}, Be^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, *Pb^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+};
Ni^{2+}, Sn^{2+}, Sr^{2+}, UO_2^{2+}, Zn^{2+};
Al^{3+}, Cr^{3+}, NbO^{3+}, TaO^{3+};
Ti^{4+};
F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, BO_2^-;
SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_4^{2-}, *WO_4^{2-}, UO_4^{2-};
PO_4^{3-}.

4. Oxidising agents generally caused interference:

100 μg/ml of MnO_4^-, VO^{2+}, H_2O_2 interfered on standing at room temperature.

25 μg/ml of Fe(III), Ce(IV), $Cr_2O_7^{2-}$ interfered immediately. Interference by Fe(III) may be prevented by addition of excess F^- before addition of the base solution.

The oxidising agents all cause a red colour whose intensity increases on warming or standing. The compound formed gives a wide absorption peak at 510 nm, and attempts to identify it by extraction into *n*-butanol and chromatographic separation on Al_2O_3 were unsuccessful[12].

Acknowledgments

We thank Mr. *O. Meth-Cohn* for preparing the bases (I) and (II), and the governors of the Royal Technical College, Salford, for the award of a research demonstratorship to *R. C.*

Summary

Two new reagents, *N*-(2-amino-phenyl) morpholine (I) and *N*-(2-amino-phenyl) piperidine (II), are used for determination of nitrite ion in acid solutions containing up to 20 μg NO_2^-/ml. The diazonium compound of (I) is sufficiently stable to enable measurement of absorption of light at 435 nm immediately after formation at room temperature or after standing in the dark.

The reaction is sensitive to 0.05 μg NO_2^-/ml using a 1-cm light path.

Zusammenfassung

Zwei neue Reagenzien, N-(2-Aminophenyl)-morpholin (I) und N-(2-Aminophenyl)-piperidin (II) wurden für die Bestimmung des Nitritgehaltes saurer Lösungen unter 20 μg NO_2^-/ml herangezogen. Die Diazoniumverbindung von I ist hinreichend stabil zur Bestimmung der Absorption bei 435 nm unmittelbar nach ihrer Herstellung bei Zimmertemperatur oder nach Stehen im Dunkeln. Die Empfindlichkeit entspricht 0,05 μg NO_2^-/ml bei 1 cm Schichtdicke.

* These ions, with hydrochloric acid, gave precipitates, and these were removed before the colour was measured.

Résumé

On utilise deux nouveaux réactifs, la N-(amino-2 phényl) morpholine (I) et la N-(amino-2 phényl) pipéridine (II), pour doser l'ion nitrite en solutions acides contenant jusqu'à 20 μg NO_2^-/ml. Le composé diazonium de (I) est suffisamment stable pour permettre la mesure de l'absorption de la lumière à 435 nm, immédiatement après formation à la température ambiante ou après séjour à l'obscurité.

La réaction est sensible à 0,05 μg NO_2^-/ml en utilisant un chemin optique de 1 cm.

References

[1] *S. Ya Shaiderman*, Ukrain. Khim. Zhur. **21**, 99 (1955).

[2] *M. Suach* and *J. Zyka*, Z. analyt. Chem. **148**, 1 (1955).

[3] *A. L. Misra*, *R. C. Mehrota*, and *J. Dtewari*, Z. analyt. Chem. **139**, 89 (1953).

[4] *P. V. Kristalev* and *L. B. Kristaleva*, Trudy Tomsk Univ. **145**, 73 (1957). Ref. Zhur. Khim. 1958 Ab. no. 17.573.

[5] *M. Matrka* and *F. Navratil*, Chem. Průmysl **9** (2), 75 (1959).

[6] *P. Griess*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 427 (1879). Cf. *F. L. Hahn* and *G. Jaeger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2335 (1925), and *J. Blum*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 121 (1926).

[7] *H. D. Zeller*, Analyst **80**, 632 (1955).

[8] *S. Ato* and *H. Aoki*, Repts. Sci. Research Inst. (Japan) **30**, 329 (1954).

[9] *H. Lichtenburg*, Arch. Kriminol. **121**, 63 (1958).

[10] *K. Bendschreider* and *R. J. Robinson*, Marine Research (Sears Foundation) **11**, 87 (1952).

[11] *L. S. Bark*, *R. Catterall*, *O. Meth-Cohn*, and *H. Suchitsky*, Chem. and Ind. 375 (1960).

[12] *O. Meth-Cohn*, private communication.

From the Department of Chemical Technology, University of Bombay, Matunga, Bombay-19

Microdetermination of Nitrogen by Dumas Method

By

T. S. Gore and **A. S. Kulkarni**

With 1 Figure

(Received April 11, 1960)

In their recent publication on the Dumas nitrogen determination, *Hozumi* and *Amako*[1] have attributed the success of *Pregl*'s filling in the micro-Dumas determination to the action of impurities like cuprous oxide and traces of copper, always found to be present in the commercially available wire-form cupric oxide, and have further predicted that the user of pure cupric oxide will probably find the analysis fail unless the entire cupric oxide layer is maintained below 600° C. We had independently observed and experimentally confirmed this prediction under different circumstances; the present paper gives an account of these experiments and describes the modified filling employed in our laboratory to get over these difficulties.

In our laboratory we have used the semi-micro Dumas unit for the estimation of nitrogen for a long time. With a Kipp generator as a source for carbon dioxide, the blanks varied between 0.025 to 0.035 ml, which compared well with the values reported in the standard books on organic microanalysis; and the analyses results were accurate to $\pm$ 0.2 of the theoretical values. The change over to the micro-Dumas unit with a Tucker generator for a source of carbon dioxide, however, necessitated critical examination of the blanks, and it was found that the high values were mainly caused by diffusion of air through the connecting rubber tubing and rubber tube couplings used in the assembly for leading the carbon dioxide gas to the combustion tube, although the tubing was of a standard thick-walled aged variety[2]. When the carbon dioxide gas was transported to the combustion tube through glass tubing using glass-to-glass connections and polythene tube couplings, the blanks were reduced considerably. The low values indicated that it was the

air, diffusing through the connecting rubber tubing, which was responsible for the high blanks recorded in literature and not the air adsorbed or occluded in the cupric oxide. The blank values were, however, appreciably high at the working temperature of 730 ± 10° C which is the recommended temperature for a micro-Dumas determination[3]. Meanwhile more serious difficulties were encountered with the introduction of cupric oxide granules, prepared in the laboratory, in place of the standard commercial wire-form cupric oxide reagent (the latter not being available). Although the cupric oxide content of the cupric oxide granules was more than 99.5%, the blanks, using this product, were high compared with the commercial variety; and they increased rapidly with increase in the

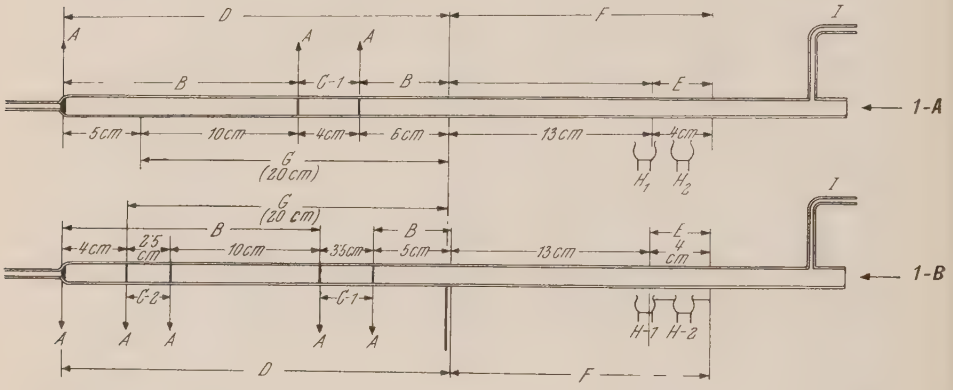


Fig. 1. Micro-Dumas Combustion Tube (Permanent and Temporary Filling) *1-A*, Pregl's filling; *1-B*, modified filling with two reduced copper gauze rolls:
A, asbestos plug; *B*, Coarse cupric oxide; *C-1* and *C-2*, reduced copper wire-gauze rolls; *D*, permanent filling; *E*, oxidised copper gauze roll; *F*, temporary filling; *G*, long electric furnace, about 20 cm in length (730 ± 10° C); *H-1* and *H-2*, gas burners; *I*, side-arm of the combustion tube

temperature. Table I records the blank values using cupric oxide granules and wire-form cupric oxide at temperatures varying between 600–800°. Commercial samples of the wire-form cupric oxide were therefore examined, and it was found that their cupric oxide (CuO) content varied between 68–82%. Paradoxically, therefore, the 99.5% pure cupric oxide granules gave the highest blanks.

A critical examination of the reactions involved during the combustion of organic substances in a micro-Dumas combustion tube[4] suggested that in the existing order of the combustion filling (Fig. 1-*A*), out of the three possible alkali insoluble gases, namely, carbon monoxide, oxygen and hydrogen, it was only oxygen that could escape and collect in the micro-azotometer. The reduced copper gauze (Fig. 1-*A*), besides reducing the oxides of nitrogen to free nitrogen, eliminated all oxygen from the combustion gases passing over it. But at the same time, cupric

oxide was present beyond this metallic copper gauze, which was heated at 730° C; the formation of oxygen through dissociation of carbon dioxide passing over it at this high temperature, continued; and the oxygen passed on unhindered and collected in the nitrometer, giving high blanks. The other two gases were easily eliminated from the system. It was therefore decided to put a second 2.5-cm reduced copper gauze roll so that it occupied the end portion of the long furnace at the side of the micro-azotometer, where the temperature was found to vary between 620–650° C. This was designed to eliminate the oxygen liberated by the dissociation of carbon dioxide as mentioned above.

The order of the combustion tube filling was therefore modified as shown in Fig. 1-*B*. The new filling gave low blanks and excellent analytical results were obtained on several test substances and known and unknown research preparations. Table II records the blanks using the cupric oxide (wire-form) and cupric oxide granules using the modified tube filling as detailed in Fig. 1-*B*. Table III records the results of a few micro-determinations. It will be observed that the blank values using the modified filling were low, constant and independent of variations in temperatures. This is very important since the dissociation of carbon dioxide increases rapidly with increasing temperatures.

The "paradox" mentioned earlier was therefore not a paradox. Impurities like cuprous oxide and traces of reduced copper, present in the commercially available wire-form cupric oxide, partially served the purpose of the second metallic copper gauze now suggested in the modified combustion tube filling. In one experiment, when cuprous oxide granules were used in place of the second reduced copper gauze, it was observed that the blanks were considerably lowered (see Table II-*C*). However an element of uncertainty results from dependence upon existing but unidentified impurities for the success of the estimation. With the introduction of the second metallic copper gauze, the accuracy and performance of *Pregl*'s or *Niederl*'s procedure is enhanced and is made independent of the working temperature, which normally varies within the range of 720–750° and is hardly ever 600° C or less[3].

Mitsui[5,6], reasoning from similar considerations, proposed a new type of combustion tube filling. Instead of placing the reduced copper gauze conventionally in the middle of the permanent filling (Fig. 1-*A*), he placed it at the end of the combustion tube, and heated it by an auxiliary furnace at about 550°. *Hozumi* and *Amako*[1] have studied the performance of the *Mitsui* filling with special reference to the temperature of the metallic copper gauze packed at the end and have recommended a temperature range of 550–600° C, since at higher temperatures the metallic copper gauze liberated alkali-insoluble carbon monoxide by thermal interaction with carbon dioxide, whilst incomplete reduction

of the oxides of nitrogen occured below 500°. In the modified filling here proposed (Fig. 1-*B*) both these possibilities are ruled out in a simple manner. The cupric oxide packed at the end of the combustion tube eliminates any carbon monoxide that may be formed by increase in the temperature of the second metallic copper gauze. And the possibility of incomplete reduction of the oxides of nitrogen does not arise, since the first metallic copper gauze is maintained at 730° C, at which temperature errors due to incomplete reduction of nitrogen oxides are negligible[4]. In addition, the conventional *Pregl* or *Niederl* micro-Dumas unit can be used without any auxiliary furnace.

The modified permanent filling, with two reduced copper gauze rolls, thus preserves all the advantages of the conventional combustion tube filling and eliminates the disadvantages arising out of the higher working temperatures (730 ± 10° C) which are now normally employed in the micro-Dumas estimation of nitrogen. Either commercial cupric oxide (wire-form) or cupric oxide granules prepared in the laboratory work satisfactorily and the accuracy and performance of the determination are improved.

Experimental

Apparatus. The apparatus was constructed using the conventional *Pregl* micro-Dumas unit, but with an electrical heater for the long burner[7], two gas burners for combusting the samples, a Quickfit Tucker gas generator, and a three-way stopcock with a long handle[8].

Reagents:

Cupric oxide (wire-form). Both coarse and fine sizes were prepared according to *Steyermark*[9] from cupric oxide (wire-form), microanalytical reagent, supplied by Hopkin and Williams Ltd., England.

Cupric oxide (granules). A 30% potassium hydroxide solution was added in a thin stream to a boiling 5% solution of copper sulphate. The brownish-black precipitate of cupric oxide, obtained on boiling the mixture for a few minutes, was filtered and washed thoroughly with water. The cake was semi-dried in a hot air oven and cut into small granules with a fine nickel spatula. These granules were dried and heated to about 700° C, cooled, and finally sieved to collect the coarse (between 10 and 20 mesh) and the fine (between 40–80 mesh) granules. The cupric oxide (CuO) content of the sample was found to average 99.5–99.7%.

Filling the combustion tube. A standard quartz combustion tube 52 cm in length with a capillary beak and a side-arm was used.

Permanent Filling A. The combustion tube was filled according to *Pregl*, as illustrated fully in Fig. 1-*A*.

Permanent Filling B. Pre-ignited asbestos was placed against the capillary constriction and compressed to form a plug, 2–3 mm thick.

Coarse cupric oxide was then filled to a length of 40 mm to form a compact layer followed by a 2-mm asbestos plug. A reduced copper gauze roll (20–25 mm); an asbestos plug, 2 mm; coarse cupric oxide 100 mm; an asbestos plug; a second copper gauze roll, 25 mm, and asbestos plug; and coarse cupric oxide, 40–50 mm, as detailed in Fig. 1-*B*, complete the permanent filling.

Procedure

To the combustion tube containing the permanent filling is added a 90-mm layer of coarse cupric oxide followed by a 10-mm layer of fine cupric oxide. The sample is then introduced into the combustion tube and another 3–4-cm length of fine cupric oxide is added. Finally an oxidised copper wire gauze 4 cm in length is introduced to complete the temporary filling. The sidearm *I* of the combustion tube is then connected to the Tucker generator and the gas-delivery stopcock *P* is opened. After the stopcock *Q* is opened to the atmosphere, the electric furnace, which has been heated to about 730° C, is moved on to the combustion tube. The combustion tube is then swept out thoroughly by means of carbon dioxide for about 10 minutes. The stopcock *Q* is then cautiously connected to the micro-azotometer to permit the CO_2 to enter at a rate of 2 to 3 bubbles per second; and sweeping is continued for 5 more minutes during which time the permanent filling is heated to the working temperature of 730° C. When satisfactory microbubbles are obtained, the gas flow is adjusted to one bubble per second, the stopcock *P* is shut off, and the combustion is carried out using two gas burners and taking the usual precautions. With the completion of the first combustion, which may take 15–20 minutes, the stopcock *P* is opened, and controlling the speed of the sweeping to 2 bubbles per second, the second combustion, using only one burner, is completed in about 5 minutes. The burner is turned off, and sweeping is continued until microbubbles are again obtained. It generally takes 15 minutes to sweep the nitrogen gas completely into the nitrometer. The nitrometer stopcock *Q* is closed and the nitrometer is disconnected. After an interval of about 10 minutes the gas volume, the temperature and the barometric pressure are recorded and the percentage of nitrogen is calculated according to the formula given below.

The Blanks

A. Following the procedure outlined above, various blank determinations were carried out. The combustion tube was filled using cupric oxide granules as detailed in Fig. 2-*A* using the *A*-type of permanent filling followed by a temporary filling of 130 mm cupric oxide granules (130 mm), and an oxidised copper gauze roll (40 mm). The blanks were

then determined at temperatures varying between 600–800° C. Similar determinations were carried out using cupric oxide (wire-form). A laboratory-made ultramicro-azotometer was used for these determinations. This was similar to the conventional micro-azotometer except that its upper portion was constructed out of a 1-mm bore capillary tube; 1 mm

Table I. Blanks using Pregl-filling (Fig. 1-*A*)

Temperature of the long furnace °C	Rate of bubbles per second	Time in minutes	Observed Volume of the Blank, ml	
			A Cupric oxide (wire-form)	*B* Cupric oxide (granules)
600° ± 10°	2	30	0.002	0.005
650° ± 10°	2	30	0.006	0.030
700° ± 10°	2	30	0.010	0.080
750° ± 10°	2	30	0.025	0.210
800° ± 10°	2	30	0.060	0.620

length was found to be equal to 0.0009 ml by calibration. The results are recorded in Table I.

B. The combustion tube was filled using cupric oxide granules as shown in Fig. 1-*B*, with the *B*-type of permanent filling followed by a temporary filling of coarse cupric oxide granules (130 mm) and an oxidised

Table II. Blanks using the modified filling as in Fig. 1-*B*, and other blanks

Temperature of the long furnace °C	Rate of bubbles per second	Time in minutes	Observed volume of the Blank, ml			
			A Cupric oxide (wire form)	*B* Cupric oxide (granules)	*C* Cuprous oxide granules in place of reduced copper gauze roll (*C*-2)	*D* Combusting Benzoic acid
600° ± 10°	2	30	0.0013	.0013	.003	—
650° ± 10°	2	30	0.002	.0013	.003	—
700° ± 10°	2	30	0.002	.0013	—	—
750° ± 10°	2	30	0.002	.0013	—	—
800° ± 10°	2	30	0.002	.0013	—	—
730° ± 10°	2	30	—	—	—	.002

copper gauze roll (40 mm). The blanks were then determined at varying temperatures following the procedure outlined above. Similar determinations were carried out using cupric oxide (wire-form). The results are recorded in Table II. In one experiment the reduced copper gauze roll *C*-2 was replaced by cuprous oxide granules, and the blank was determined.

In another case a blank analysis by combustion of a non-nitrogenous substance like benzoic acid was also carried out. These results are also recorded in Table II.

Results

A number of determinations were carried out using the procedure described and using the modified filling (Fig. 2-*B*). A few results are briefly summarized in Table III.

The percentage of nitrogen was calculated according to the formula:

Percentage of nitrogen $= (V_1 \cdot Wt, p/W) \cdot 100$, where

V_1 = Net volume of nitrogen $= (V - 0.011\ V) \pm C - A$ ml.

V = collected volume of nitrogen (ml) as measured in the nitrometer.

C = nitrometer calibration correction.

A = Blank value.

Wt, p = Weight of 1 ml of nitrogen (mg) at the temperature and pressure (Barometric pressure–vapour pressure of 50% caustic potash at this temperature) prevailing at the time of measurement.

W = Weight of sample (mg).

Table III

Substance	Weight of the substance, mg	Percentage of Nitrogen	
		Found, %	Calculated, %
p-Nitroaniline	3.292	20.28	
	4.296	20.33	20.28
	2.898	20.36	
2 : 4-Dinitrophenyl-hydrazine	2.338	28.25	
	3.288	28.23	28.28
	2.628	28.33	
8-Hydroxyquinoline	5.667	9.60	9.65
	4.640	9.62	

Summary

Cupric oxide granules (percentage of CuO = 99.6) prepared in the laboratory were found unsatisfactory in the conventional micro-Dumas estimation using the Pregl filling and maintaining the temperature of the cupric oxide layer at 730 ± 10° C. A simple modification in the permanent filling has been found to give excellent results with both laboratory prepared cupric oxide granules and commercially available wire-form cupric oxide. This consists in introducing a second reduced copper gauze roll, about 25 mm in length, just within the end portion of the hot zone of the permanent filling. Full details of the modified permanent filling are given.

Zusammenfassung

Im Laboratorium hergestelltes, granuliertes Kupferoxyd (99,6% CuO) erwies sich als nicht zufriedenstellend für das übliche Mikroverfahren nach *Dumas*, wenn das Verbrennungsrohr nach den Angaben von *Pregl* gefüllt und die Kupferoxydschichte auf 730 ± 10° C erhitzt wird. Eine geringfügige Abänderung der ständigen Füllung ergab ausgezeichnete Resultate sowohl mit dem selbst hergestellten, granulierten Kupferoxyd wie auch mit dem handelsüblichen Kupferoxyd in Drahtform. Diese Abänderung besteht in der Einführung einer zweiten Drahtnetzrolle aus reduziertem Kupfer von ungefähr 25 mm Länge in den endständigen Anteil der heißen Zone der ständigen Rohrfüllung. Genaue Angaben über die abgeänderte ständige Rohrfüllung werden mitgeteilt.

Résumé

Des petits grains d'oxyde cuivrique (pourcentage en CuO = 99,6) préparés au laboratoire n'ont pas donné de résultats satisfaisants pour le micro-dosage habituel de *Dumas*, en utilisant la technique de remplissage de *Pregl* et en maintenant la température de la couche d'oxyde de cuivre à 730 ± 10° C. On a trouvé une modification simple de remplissage permanent qui donne des résultats excellents, à la fois avec des grains d'oxyde de cuivre préparés au laboratoire et avec l'oxyde cuivrique en fil du commerce. Elle consiste à introduire un second rouleau de toile de cuivre, d'environ 25 mm de longueur, juste dans l'intérieur de la partie terminale de la zone chaude du remplissage permanent. On donne des détails complémentaires pour le remplissage permanent modifié.

References

[1] *K. Hozumi* and *S. Amako*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 230.
[2] Arthur H. Thomas and Co., Philadelphia, U. S. A., catalogue No. 8849-H.
[3] *C. L. Ogg*, J. Assoc. Off. Agric. Chem. **36**, 344 (1953).
[4] *S. Kao* and *W. C. Woodland*, Mikrochem. **38**, 309 (1953).
[5] *T. Mitui*, Japan Analyst **2**, 117 (1953).
[6] *T. Mitsui* and *A. Nishimura*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ., Japan **17**, 13 (1955).
[7] Arthur H. Thomas and Co., Philadelphia, U. S. A., catalogue No. 5678-A.
[8] *J. B. Niederl* and *V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Analysis. New York: Wiley. 1946. p. 86.
[9] *Al Steyermark*, Quantitative Organic Microanalysis. New York: The Blakiston Company. 1951. p. 57.

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Zur komplexometrischen Bestimmung des Kaliums

Von

M. Pećar*

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. April 1960)

Adie und *Wood*[1] haben als erste eine maßanalytische Bestimmung von Kalium über das Dikaliumnatrium-hexa-nitrito-kobalt(III)-monohydrat vorgeschlagen und fanden bei ihrer manganometrischen Methode einen Umrechnungsfaktor, der der Theorie entsprach. Später[2] entwickelte oxydimetrische Methoden, die auf diesem „klassischen" Prinzip beruhen, verwenden auch einen empirischen Faktor. Der Umrechnungsfaktor dieser oxydimetrischen Titrationen ist zwar sehr günstig, die Lösungen sind jedoch unbeständig, so daß deren Titer praktisch täglich neu festgestellt werden muß. Daher schlugen *Flaschka* und *Holasek*[3] zur Bestimmung des Kaliums im Blutserum eine komplexometrische Titration des im Niederschlag enthaltenen Kobalts gegen Murexid[4,5] als Indikator vor. Später[6] verbesserten sie diese Methode, indem sie als Indikator das System Kupfer—PAN (α-Pyridylazo-β-naphthol[7]) und zur Abtrennung des Niederschlages das Filterstäbchen verwendeten. Der Äquivalenzpunkt kann auch durch den Übergang des blauen Kobaltthiocyanatkomplexes in den farblosen ÄDTA-Komplex angezeigt werden[8].

Da auch das Ammonium als Hexanitritokobalt(III)-salz fällt, muß es entfernt oder maskiert werden. Die Maskierung als Hexamethylentetramin vor der Fällung des Kaliumtetraphenylborats schlagen *Rüdorff* und *Zannier*[9] vor. Diese Methode wurde von anderen übernommen[10,11]. Vor der Titration des Kaliums mit Natriumhexacyanoferrat(II)[12] kann das Ammonium durch Kochen mit Natronlauge vertrieben werden.

* Zavod za anorgansku, analitičku i fizikalnu kemiju Farmaceutskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Jugoslavija.

Handelt es sich darum, einen großen Überschuß von Ammonium zu entfernen, wird abgeraucht[13]; sonst genügt die Destillation mit Lauge oder das Maskieren mit Formaldehyd[13].

Zweck der vorliegenden Arbeit war, die Methode von *Flaschka* und *Holasek*[6] allgemein anwendbar zu machen, den besonders für die Analyse von Blutserum empfohlenen empirischen Faktor sowie den Einfluß von Ammonium zu prüfen, und eine Methode zur Beseitigung dieses Einflusses zu suchen.

Reagenzien

Natriumacetat: 50 g Natriumacetat-Trihydrat gelöst auf 100 ml in Wasser.

Natriumkobaltinitrit: 3 g Trinatriumhexanitritokobalt(III) löst man in 10 ml 1%igem Natriumnitrit und bewahrt die Lösung bei etwa 10° auf. Unter diesen Bedingungen ist sie etwa einen Monat haltbar.

Waschwasser: Gekühlt unter der fließenden Wasserleitung.

Harnstoff und Ascorbinsäure in fester Form.

Salzsäure: 10 ml konz. Salzsäure werden mit Wasser auf 100 ml verdünnt.

Kupfer-ÄDTA: Man mischt äquivalente Mengen etwa 0,1-m Lösungen von Kupfersulfat und ÄDTA. Kontrolle: 15 ml Wasser und 2 Tropfen Kupfer-ÄDTA müssen auf Zusatz von 2 Tropfen PAN-Lösung eine intensive Gelbfärbung geben; die Farbe muß durch 1 Tropfen 0,001-m Kupfersulfatlösung eine schwache Orangefärbung zeigen.

PAN: 0,05%ige Lösung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol in Äthanol.

0,00100-m ÄDTA: 0,3722 g Dinatriumäthylendiamintetraacetatdihydrat löst man auf 1000 ml in bidest. Wasser und bewahrt die Lösung in einer Kunststofflasche[5,14].

Vergleichsfarbe zur Erkennung des gelben Umschlages: 15 ml Wasser und 2 Tropfen PAN geben eine leuchtend gelbe Farbe, die sich erst im Laufe längeren Stehens an der Gefäßwand abscheidet.

Hypobromit: 27 g Natriumhydroxyd p. a. löst man in einer Porzellanschale unter Rühren mit einem Porzellanstab, kühlt ab, wäscht in ein 100-ml Maßkölbchen, setzt 15 g (= 4,8 ml) Brom zu, mischt, kühlt ab und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die goldgelbe, klare Lösung wird am besten im Kühlschrank aufbewahrt, damit sie längere Zeit verwendbar bleibt.

Ameisensäure: 98- bis 100%ig.

Durchführung der Bestimmung

Man pipettiert 2,00 ml Kaliumlösung, 0,5 ml Natriumacetatlösung und 1,0 ml Natriumhexanitritokobalt(III)-lösung in ein „silikoniertes" Becherglas von 50 ml, mischt durch vorsichtiges Schwenken und läßt

über Nacht im Kühlschrank oder unter Kühlung durch die Wasserleitung stehen. Beim Einpipettieren von Kobaltinitrit muß peinlich darauf geachtet werden, daß nichts davon an die Gefäßwand spritzt, da auch das kleinste Tröpfchen große Überwerte gibt.

Am nächsten Tag saugt man die Lösung mit einem Filterstäbchen B 2 bis zum letzten Tropfen ab. Nun wäscht man das Stäbchen und den Boden des Glases zweimal mit je 2 bis 3 ml gekühltem Wasser. Es muß darauf geachtet werden, daß der Niederschlag am Stäbchen während des Waschens nicht zu trocken wird. Mit einem einwandfreien Stäbchen dauert die Filtration und das Waschen 2 bis 3 Minuten. Wenn hierzu infolge Verstopfens der Poren mehr als 5 Minuten benötigt werden, ist es notwendig, das Stäbchen in einem Reagensglas mit konz. Salpetersäure auszukochen und anschließend gut mit Wasser zu waschen.

Nach der Filtration beläßt man das Stäbchen im Becherglas, gibt etwas Harnstoff, 1,0 ml Salzsäure (1 : 10) und 4 ml Wasser zu und kocht unter Drehen, bis der gelbe Niederschlag gelöst ist. Dann wäscht man das Stäbchen sorgfältig mit etwa 10 ml Wasser. Aus den Filterporen muß die Flüssigkeit ausgeblasen werden. Die so gewonnenen etwa 15 ml Lösung erwärmt man weiter, gibt 0,5 ml Natriumacetatlösung zu, nimmt die Lösung, wenn sie siedet, von der Flamme, gibt sofort wenig Ascorbinsäure zu, mischt, setzt 2 Tropfen Kupfer-ÄDTA und 2 Tropfen PAN zu und titriert die noch heiße Lösung mit 0,001-m ÄDTA von Violett auf leuchtend Gelb (Vergleichsfarbe). Etwa 8 Tropfen vor dem Endpunkt beginnt die violette Farbe auszubleichen und geht über Lichtbraun in bleibendes Gelb, das sich auf weiteren Zusatz von ÄDTA nicht mehr ändert. Beim Stehen und Abkühlen nimmt die gelbe Farbe einen grünlichen bis schmutzig-blauen Ton an, wird aber beim Aufkochen wieder gelb.

Bei der Bereitung neuer Reagenzien empfiehlt es sich, einen Blindwert mit 2 ml Wasser zu bestimmen. Die Reagenzien sind blindwertfrei, wenn im Blindversuch auf Zusatz von 2 Tropfen PAN die gelbe Vergleichsfarbe entsteht und die Farbe auf Zusatz von 1 Tropfen 0,001-m Kupfersulfatlösung eine orange Nuance annimmt.

Umrechnungsfaktor für Kalium (f_K). Grenzen der Methode

Nach der angegebenen Arbeitsvorschrift wurden zwei Serien von Bestimmungen des Kaliums durchgeführt, und zwar einerseits in Kaliumbiphthalicum nach *Clark* und *Lubs*, d. i. Puffersubstanz (Merck), und anderseits in Kaliumchlorid p. a. Die Resultate sind aus der Tabelle 1 ersichtlich. In beiden Fällen wurden 391 μg Kalium genommen; die Versuche 1 bis 12 beziehen sich auf Hydrogenphthalat, die Proben 13 bis 18 auf Kaliumchlorid.

Da der gleiche mittlere Faktor nicht nur aus der Tabelle 1, sondern aus allen entscheidenden Bestimmungen der Tabelle 1 und 2 (Proben 1 bis 13) als arithmetisches Mittel resultiert, entspricht 1 ml 0,001-m ÄDTA 65,1 μg K.

Tabelle 1

Nr.	ml 0,001-m ÄDTA	f_K	μg K gef.	Δ μg	rel. Fehler %
1	6,03	64,8	392,6	+ 1,6	+ 0,4
2	6,08	64,3	395,8	+ 4,8	+ 1,2
3	6,01	65,1	391,2	+ 0,2	+ 0,1
4	5,99	65,3	390,0	— 1,0	— 0,3
5	6,02	65,0	391,9	+ 0,9	+ 0,2
6	6,03	64,8	392,6	+ 1,6	+ 0,4
7	5,96	65,6	388,0	— 3,0	— 0,8
8	6,02	65,0	391,9	+ 0,9	+ 0,2
9	6,04	64,7	393,2	+ 2,2	+ 0,6
10	5,98	65,4	389,3	— 1,7	— 0,4
11	6,01	65,1	391,2	+ 0,2	+ 0,1
12	5,93	65,9	386,0	— 5,0	— 1,3
13	6,01	65,1	391,2	+ 0,2	+ 0,1
14	6,04	64,7	393,2	+ 2,2	+ 0,6
15	5,97	65,5	388,6	— 2,4	— 0,6
16	6,00	65,2	390,6	— 0,4	— 0,1
17	6,04	64,7	393,2	+ 2,2	+ 0,6
18	5,98	65,4	389,3	— 1,7	— 0,4
Arithmetisches Mittel	6,01	65,1	391,1	± 1,8	± 0,5

Durchschnittlich gefunden Kalium ..... 391,1 ± 0,42 μg (± 0,1%)

Danach bezieht sich der früher[6] vorgeschlagene Faktor $f_K = 63$ auf die Bestimmung des Kaliums im Blutserum. Die Resultate lassen sich mit einem mittleren relativen Fehler von ± 0,5% reproduzieren.

Die durchschnittliche Abweichung von der vorgelegten Menge Kalium (± 0,42 μg = ± 0,1%) wird durch die Division des arithmetischen Mittels der Abweichungen der einzelnen Bestimmungen (± 1,8 μg) durch die zweite Wurzel der Anzahl der Bestimmungen ermittelt[15].

Wenn die Probe nach der Fällung nur 3 Stunden steht (untere Zeitgrenze der Vorschrift von *Flaschka* und *Holasek*[6]), können bis zu 2% zu niedere Resultate erhalten werden, weswegen es besser ist, die Probe über Nacht stehen zu lassen.

Zur Abgrenzung des Anwendungsbereiches der Methode wurde ein Verbrauch von 1 bis 10 ml 0,001-m ÄDTA-Lösung aus einer in 0,02 ml eingeteilten 10-ml-Bürette sowie eine Probemenge von 1 bis 5 ml in

Betracht gezogen. Damit ist eine Spanne von 13 bis 651 μg K/ml Probe gegeben; die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Bei einem großen Verbrauch an Maßlösung ist der Farbumschlag nicht so scharf und es entsteht ein grünlicher Stich. Daher wird empfohlen, nicht mehr als 651 μg K zu verwenden.

Bei einem Probevolumen von 1 bis 2 ml (Versuche 1 bis 13), einer Kaliummenge von 651 bis 65,1 μg und einer Konzentration von 651 bis 32,6 μg K/ml stimmen die gefundenen mit den vorgelegten Mengen sehr gut überein (mittlerer relativer Fehler $\pm$ 0,4%).

Tabelle 2

Nr.	Konzentration		Vorgelegt		ml 0,001-m ÄDTA	f_K	μg K gef.	Δ μg	rel. Fehler %
	KCl m · 10^3	μg K/ml Probe	ml KCl-Lösung	μg K					
1*	16,65	651,0	1,00	651,0	9,95	65,4	647,7	— 3,3	— 0,5
2*	14,98	585,9	1,00	585,9	8,96	65,4	583,3	— 2,6	— 0,4
3*	13,32	520,8	1,00	520,8	7,99	65,2	520,2	— 0,6	— 0,1
4*	11,65	455,7	1,00	455,7	7,02	64,9	457,0	+ 1,3	+ 0,3
5*	9,989	390,6	1,00	390,6	6,04	64,7	393,2	+ 2,6	+ 0,7
6	8,324	325,5	2,00	651,0	10,01	65,0	651,6	+ 0,6	+ 0,1
7	6,659	260,4	2,00	520,8	7,97	65,3	518,9	— 1,9	— 0,4
8	4,994	195,3	2,00	390,6	6,01	65,0	391,3	+ 0,7	+ 0,2
9	4,162	162,8	2,00	325,5	4,97	65,5	323,6	— 1,9	— 0,6
10	3,330	130,2	2,00	260,4	3,99	65,3	259,7	— 0,7	— 0,3
11	2,497	97,7	2,00	195,3	3,01	64,9	196,0	+ 0,7	+ 0,4
12	1,665	65,1	2,00	130,2	2,00	65,1	130,2	$\pm$ 0,0	$\pm$ 0,0
13	0,8324	32,6	**2,00**	65,1	0,99	**65,8**	64,5	— **0,6**	— **0,9**
14	3,330	130,2	5,00	651,0	9,31	—	606,1	— 44,9	— 6,9
15	1,665	65,1	5,00	325,5	4,43	—	288,4	— 37,1	— 11,4
16	0,3330	13,0	5,00	65,1	0,36	—	23,4	— 41,7	— 64,1

* Die Proben 1 bis 5 wurden mit 1,0 ml Wasser verdünnt, so daß das Volumen vor dem Zusatz der Reagenzien 2,0 ml betrug.

Dagegen wächst bei einem Probevolumen von 5 ml (Versuche 14 bis 16) und einer Konzentration von 130,2 bis 13,0 μg K/ml trotz der gleichen absoluten Mengen an Kalium der negative Fehler mit fallender Kaliumkonzentration, weil im größeren Volumen die Konzentration des Fällungsmittels sinkt und die Löslichkeit des Niederschlages größer ist, so daß die Versuche 14 bis 16 nicht verwertet wurden. Die Arbeitsvorschrift wird für solche Fälle insofern abgeändert, als bei einem Volumen von 5 ml Probe an Stelle von 1 ml Natriumhexanitritokobalt(III)-lösung 2 ml zugesetzt werden.

Die Verdoppelung der Menge an Fällungsreagens bei 2 ml Probe beeinflußt die gefundene Kaliummenge nicht, da der mittlere f_K unverändert 65,1 bleibt (s. Tabelle 3).

Bei einem Probevolumen von 5 ml und einer Konzentration von 130,2 bis 13,0 μg K/ml erhält man bei Zusatz von 2 ml Fällungsreagens unter Verwendung des Faktors 65,1 etwas zu niedere Werte bzw. einen höheren Faktor. Demnach soll bei einem Probevolumen von 5 ml, einer Konzentration von 32,6 bis 13,0 μg K/ml und bei Anwendung von 2 ml Fällungsmittel besser ein mittlerer Faktor f_K = 66,4 in Rechnung gestellt werden.

Tabelle 3

Nr.	Konzentration		Vorgelegt		ml 0,001-m ÄDTA	f_K	μg K gef.	Δ μg	rel. Fehler %
	KCl m · 10^3	μg K/ml Probe	ml KCl-Lösung	μg K					
1	8,324	325,5	2,00	651,0	10,03	64,9	653,0	+ 2,0	+ 0,3
2	6,659	260,4	2,00	520,8	7,98	65,3	519,5	— 1,3	— 0,2
3	4,994	195,3	2,00	390,6	5,99	65,2	390,0	— 0,6	— 0,2
4	3,330	130,2	5,00	651,0	9,89	65,8	643,8	— 7,2	— 1,1
5	1,665	65,1	5,00	325,5	4,92	66,2	320,3	— 5,2	— 1,6
6	0,3330	13,0	5,00	65,1	0,97	67,1	63,2	— 1,9	— 2,9

Auch der Einfluß einer 20%igen Trichloressigsäurelösung wurde untersucht; ihr Zusatz im Rahmen des Gesamtvolumens von 2 ml vor Zusatz der Reagenzien hat auf die Kaliumbestimmung keinen Einfluß.

Einfluß des Ammoniums

In Vorversuchen wurde 1 ml 0,01-m Ammoniumchloridlösung mit 1,0 ml Wasser gemischt und die Bestimmung in der beschriebenen Art durchgeführt; bei der Titration wurden 1,81, 1,10 und 1,52 ml 0,001-m

Tabelle 4

Nr.	NH_4Cl Konzentration m · 10^3	μg K gef.	Δ μg	rel. Fehler %
1	5,00	360	+ 164	+ 83
2	3,75	300	+ 104	+ 53
3	2,50	267	+ 71	+ 36
4	1,25	221	+ 25	+ 13
5	0,500	205	+ 9	+ 4,6
6	0,250	199	+ 3	+ 1,5
7	0,125	198	+ 2	+ 1,0
8	0,050	194	— 2	— 1,0

ÄDTA verbraucht. Theoretisch würde man für die Zusammensetzung des Niederschlages mit 1, 2 oder 3 Ammoniumäquivalenten einen Verbrauch von 10, 5 oder 3,3 ml 0,001-m ÄDTA erwarten. Demnach kann die Methode nicht für die Ammoniumbestimmung angewandt werden,

nicht einmal unter Verwendung eines empirischen Faktors, da der Verbrauch an Maßlösung stark schwankt, wahrscheinlich wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Niederschlages.

In Parallelversuchen wurden, wenn die Probe 50% Äthanol enthielt, etwas größere Mengen an Maßlösung verbraucht; diese Mengen waren auch ziemlich gut reproduzierbar. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Methode bei Anwendung von Äthanol oder dgl. auch für die Ammoniumbestimmung angewandt werden könnte.

Die zur Analyse verwendeten Lösungen waren in der folgenden Versuchsreihe 0,0025-m an Kaliumchlorid, das heißt 2,00 ml enthielten

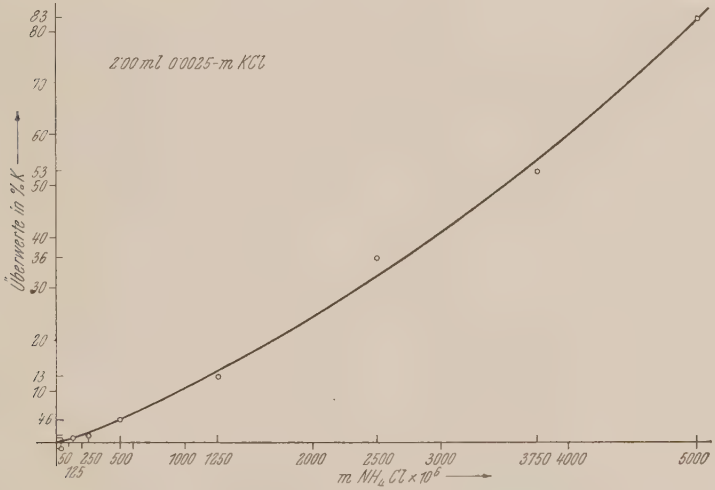


Abb. 1. Fehler der Bestimmung des Kaliums in Gegenwart von Ammonium

196 μg Kalium; die Konzentration an Ammonium variierte zwischen 0,005- und 0,00005-m. Die Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Der Gesamtverbrauch an Maßlösung wurde auf Kalium umgerechnet und der Unterschied zwischen vorgelegter Menge und gefundener als relativer Fehler ausgedrückt.

Infolge Mitfällung ist der Verbrauch an Maßlösung für die zugesetzte Ammoniummenge größer als bei reinen Ammoniumchloridlösungen; so findet man z. B. bei sechs Parallelbestimmungen des Versuches 1 einen Verbrauch von 2,01 bis 2,91 ml 0,001-m ÄDTA statt 1,10 bis 1,81 ml bei den entsprechenden reinen Ammoniumchloridlösungen. Die großen Schwankungen im Verbrauche bestätigen die Beobachtung bei reinen Ammoniumchloridlösungen. Daher sind in den Kolonnen 3 und 4 Mittelwerte in ganzen Zahlen angegeben. Aus der Tabelle 4 kann man den

Schluß ziehen, daß der Überwert bei 0,0025-m Kaliumkonzentration mit der Abnahme der Ammoniumkonzentration progressiv abfällt und unterhalb 0,00025-m Ammoniumchlorid praktisch verschwindet. Das der Tabelle 4 entsprechende Diagramm (Abb. 1) zeigt die Fehler bei der Kaliumbestimmung als Funktion der Ammoniumkonzentration.

Das Abweichen einzelner Punkte von der Kurve kann durch die Schwankungen der Fehler infolge der Löslichkeit des Niederschlages von Ammonium mit Hexanitritokobalt(III) erklärt werden.

Beseitigung des Ammoniumeinflusses mit Hypobromitlösung

Neben anderen Mängeln (Langwierigkeit, Spritzen, Volumenvergrößerung) hat das Abdampfen des Ammoniaks den Nachteil, daß auch die Natronlauge p. a. Kalium enthält; von dieser Methode wurde also Abstand genommen. Die Maskierung des Ammoniums als Hexamethylentetramin mit Hilfe von Formaldehyd scheint nur für kleine Ammonium/Kalium-Verhältnisse geeignet[9]. Deshalb wurde zunächst die Oxydation des Ammoniaks mit Hilfe einer alkalischen Hypobromitlösung untersucht.

Deren Zusammensetzung wurde so gewählt, daß bei Verwendung von 2 ml einer 0,0025-m Kaliumlösung das molare Grenzverhältnis $NH_4 : K$ bis auf 100 erhöht werden kann[9] und dabei das Gesamtvolumen der Probe vor der Fällung nicht größer als 3,5 ml ist. Es wurde auch die Möglichkeit der Anwendung der Methode auf biologisches Material, insbesondere auf Harn, in Betracht gezogen. Der Überschuß an Brom kann mit Ameisensäure reduziert werden.

Durchführung der Hypobromitmethode

Zu 2,00 ml Kaliumlösung setzt man 1,0 ml Hypobromitreagens zu, mischt, bis die Lösung klar wird, erhitzt kurz zum Sieden, pipettiert 0,4 ml Ameisensäure und 1,0 ml Natriumhexanitritokobalt(III)-lösung zu und setzt fort, wie früher beschrieben wurde.

Beim Zusatz des Hypobromitreagens zu einer Probe die 0,25-n an Ammonium und 0,0025-n an Kalium ist, kommt es bei stürmischer Reaktion zur Bildung feinster Gasbläschen, die die Lösung für kurze Zeit milchig trüben. Bald danach wird die Lösung klar und farblos. In dieser Phase beträgt der p_H-Wert mehr als 11. Nach Zusatz der Ameisensäure entstehen für kurze Zeit weiße Dämpfe und der p_H-Wert sinkt auf 2 bis 3. Kurzes Aufkochen ist notwendig, da in der Kälte Überwerte erhalten werden.

Bei einer Blindprobe mit 2,0 ml Wasser und 1,0 ml Hypobromitreagens wurden 3,84 ml 0,001-m ÄDTA-Lösung verbraucht, woraus hervorgeht, daß das verwendete Natriumhydroxyd in rotulis p. a. 0,093% Kalium enthält. Da für 195,5 μg K ein Verbrauch von nur 3,01 ml 0,001-m ÄDTA

zu erwarten ist, kann ein so hoher Blindwert keine genügende analytische Genauigkeit der Bestimmung eines Ammonium-Kaliumgemisches nach der Hypobromitmethode erwarten lassen. Dies zeigen auch die bis über 10% steigenden Fehler.

Voraussetzung für die Hypobromitmethode ist die Verfügbarkeit von kaliumfreiem Natriumhydroxyd. Da solches derzeit nicht käuflich ist, müßte man es aus Natriumacetat p. a., das bei allen Versuchen blindwertfrei war, herstellen.

Diskussion der Ergebnisse

1. Für einen Konzentrationsbereich von 651,0 bis 32,6 μg K/ml und ein Probenvolumen von 1 bis 2 ml liefert die beschriebene Arbeitsmethode zufriedenstellende Resultate, während für den Konzentrationsbereich von 32,6 bis 13,0 μg K/ml und ein Probenvolumen von 5 ml die doppelte Menge an Fällungsmittel verwendet werden muß.

2. Bei dem beschriebenen Bestimmungsverfahren entspricht 1,00 ml 0,00100-m ÄDTA-Lösung 65,1 μg K, und für das Gebiet der Anwendung der doppelten Menge an Fällungsmittel ist $f_K = 66{,}4$; dagegen gilt der von *Flaschka* und *Holasek* gegebene Faktor $f_K = 63$ nur für die Bestimmung von Kalium in Blutserum.

3. Zusatz von 20%iger Trichloressigsäure im Rahmen des vorgeschriebenen Grenzvolumens ist ohne Einfluß auf die Bestimmung.

4. Die Anwesenheit von Ammonium in höheren Konzentrationen als 0,00025-n verursacht große und schwankende Fehler bei der Kaliumbestimmung. Bei Anwesenheit von Kalium wird durch Natriumhexanitritokobalt(III) mehr Ammonium gefällt als aus reinen Ammoniumlösungen.

5. Mit steigender Ammoniumkonzentration wächst der relative Fehler der Kaliumbestimmung nicht linear sondern progressiv.

6. Für die vollständige Beseitigung des Ammoniums aus dem Gemisch von Kalium und Ammonium könnte man Hypobromit verwenden, wenn Natriumhydroxyd zur Verfügung wäre, das frei ist von Kalium. Käufliches Natriumhydroxyd p. a. enthält jedoch etwa 0,09% K und verursacht daher einen zu hohen Blindwert.

Mein besonderer Dank gilt dem Österreichischen Bundesministerium für Unterricht und dem Savezno Izvršno Veće FNR Jugoslavija, die mir durch die Gewährung eines Stipendiums die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten. Herrn Prof. Dr. *H. Lieb* und Doz. Dr. *A. Holasek* danke ich auch an dieser Stelle für Anregung und Förderung der Arbeit.

Zusammenfassung

Die mikroanalytische Bestimmung von Kalium, wie sie *H. Flaschka* und *A. Holasek* für Blutserum ausgearbeitet haben, wurde auf ihre Brauchbarkeit als allgemein anwendbare Analysenmethode untersucht

und dabei der für die Bestimmung im Blutserum vorgeschlagene Faktor überprüft. Weiters wurde der Einfluß des Ammoniums auf diese Methode festgestellt und die Möglichkeiten der Beseitigung dieser Störung untersucht.

Summary

The microanalytical determination of potassium, as worked out by *Flaschka* and *Holasek* for blood serum, was studied with reference to its employment as an analytical method of general applicability; the factor proposed for the determination in blood serum was also checked. In addition, a study was made of the influence of ammonium on this method and the possibilities of eliminating this interference were investigated.

Résumé

On a étudié le microdosage du potassium, tel que *H. Flaschka* et *A. Holasek* l'ont élaboré pour le sérum sanguin, en vue de son emploi comme méthode d'analyse généralisée et, en outre, on a vérifié le facteur recommandé pour le dosage dans le sérum sanguin. On a constaté, de plus, l'influence de l'ammonium sur cette méthode et étudié les possibilités d'élimination de cette interférence.

Literatur

[1] *R. H. Adie* und *T. B. Wood*, J. Chem. Soc. London **77**, 1076 (1900); Z. analyt. Chem. **48**, 53 (1909).

[2] *J. Tinsley*, Analyst **73**, 86 (1948).

[3] *H. Flaschka* und *A. Holasek*, Z. physiol. Chem. **303**, 9 (1956).

[4] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 38 (1952).

[5] *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke. 1955.

[6] *H. Flaschka* und *A. Holasek*, Z. physiol. Chem. **308**, 183 (1957).

[7] *K. L. Cheng* und *R. H. Bray*, Analyt. Chemistry **27**, 782 (1955).

[8] *B. Sen*, Analyt. Chim. Acta **19**, 320 (1958); Z. analyt. Chem. **168**, 198 (1959).

[9] *W. Rüdorff* und *H. Zannier*, Z. analyt. Chem. **140**, 241 (1953).

[10] *R. M. Engelbrecht* und *F. A. McCoy*, Analyt. Chemistry **28**, 1772 (1956); Z. analyt. Chem. **156**, 433 (1957).

[11] *N. Mével* und *B. Lacruche*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 241.

[12] *T. Gaspar y Arnal* und *J. Vega Bragado*, Chim. analytique **38**, 343 (1956); Z. analyt. Chem. **156**, 433 (1957).

[13] *H. J. Schmidt*, Z. analyt. Chem. **157**, 321 (1957).

[14] *H. Flaschka* und *A. Holasek*, Z. physiol. Chem. **288**, 244 (1951); Röntgen- und Laboratoriumspraxis **6**, 72 (1953).

[15] *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis, 2. Aufl. New York: Wiley. 1950. S. 264.

Compagnie Léchiney L. R. M.-St.-Jean-de-Maurienne

La Micro-Détermination du Béryllium par la fluorimétrie du complexe Morin-Be

Par

J. Bril et **E. Pruvot**

Avec 5 Figures

(Reçu le 11 avril 1960)

Nous nous sommes efforcés de préciser la réaction de fluorescence donnée par un complexe béryllium-morin ou 3,5,7,2′,4′-hydroxy flavone, connue de longue date, particulièrement en ce qui concerne les points ci-dessous[1].

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Jobin & Yvon type Maroc.

Radiation incidente

Fig. 1 donne l'intensité du rayonnement global de fluorescence en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Cette courbe se rapporte aux conditions optimum décrite aux paragraphes suivants.

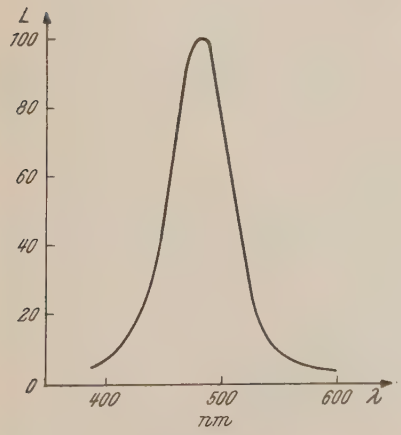


Fig. 1. Radiation incidente

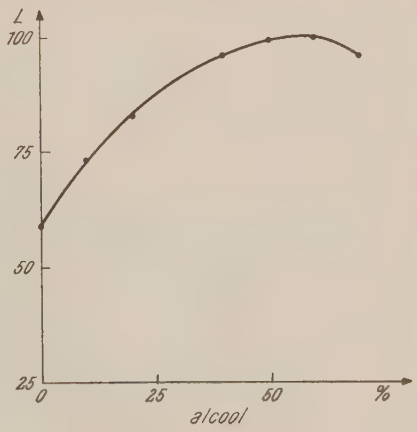


Fig. 2. Effet de la concentration en alcool

Le maximum est obtenu pour environ 480 nm; toutefois, l'abscisse de ce maximum se déplace légèrement vers les courtes longueurs d'onde en fonction du temps, en même temps que décroit son ordonnée.

Concentration en alcool

Comme l'ont montré *White* et *Lowe*[2] pour la réaction analogue de l'aluminium avec le morin (réaction qui a lieu en tampon acétique), la présence d'alcool augmente également de façon considérable la sensibilité de la réaction béryllium-morin, ce qu'illustre la Fig. 2 relative à des solutions de concentration en soude constante.

Concentration en soude

Relative à des solutions contenant le taux optimum d'alcool, Fig. 3 montre l'influence de la concentration en soude sur la sensibilité de la

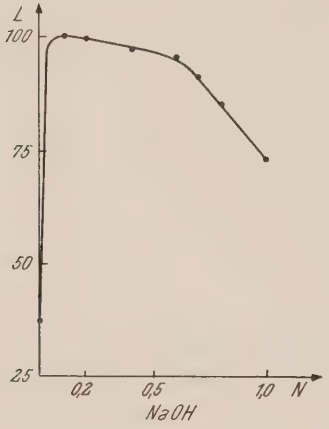


Fig. 3. Effet de la concentration en soude

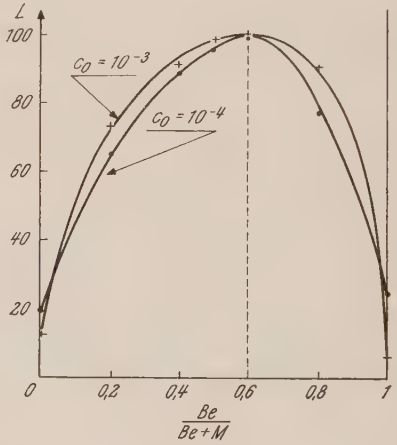


Fig. 4. Variations continues

réaction. Cette concentration est de l'ordre de 0,1 *N*, valeur en accord avec celle proposée dans les travaux antérieurs[3,4].

Formule du chélate

Appliquée à ce cas avec $c_0 = 10^{-3}$ et 10^{-4} *M*, la méthode des variations continues conduit à attribuer au chélate une formule globale $Be_3(Mor)_2$ comme le montre la Fig. 4. Cette formule est valable pour les concentrations en soude comprises entre 0,1 et 1,0 *N* ainsi que nous l'avons vérifié.

Applications analytiques. Sensibilité

Ce qui précède nous a conduit à adopter le mode opératoire général suivant:

La solution à analyser, approximativement à p_H 4, contenant entre 1 et 100 μg de béryllium est introduite dans une fiole jaugée de 50 ml. On ajoute 1 ml de solution alcoolique de morin à 0,5% puis 2 ml de soude 5 *N* et enfin, 30 ml d'alcool éthylique; on ajuste à l'eau. On mesure à 480 nm l'intensité lumineuse émise en règlant l'appareil sur un témoin convenable de concentration en béryllium supérieure à celle que l'on mesure. Le résultat de la mesure sera interprété sur une courbe d'étalonnage qui est une droite jusqu'à des concentrations au moins égales à 5 μg/ml en béryllium.

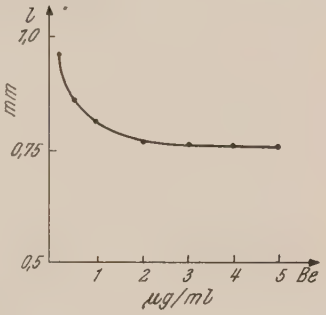


Fig. 5

Fig. 5 représente en fonction de la concentration en béryllium la valeur à admettre pour l'ouverture de la fente en largeur (ouverture de la fente en hauteur maximum, constante et égale à 10 mm) pour utiliser la totalité de l'échelle du galvanomètre. Cette performance se réalise encore pour une solution titrant 0,25 μg/ml de béryllium et on peut envisager comme limite de détection dans les conditions optimum décrites ci-dessus une concentration d'environ 0,0005 μg/ml.

Résumé

Les conditions optimales du microdosage du Béryllium par la réaction du Morin sont déterminées (spécialement l'influence de la concentration en alcool) de même que la formule du composé fluorescent: $Be_3(Mor)_2$.

Zusammenfassung

Die optimalen Arbeitsbedingungen für die Mikrobestimmung von Beryllium als Morinat wurden unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Alkoholkonzentration festgelegt. Die Zusammensetzung der fluoreszierenden Verbindung entspricht der Formel $Be_3(Mor)_2$.

Summary

The optimal conditions for the micro-determination of beryllium by Morin are determined, particularly the influence of alcohol. The fluorescent compound was found to have the composition $Be_3(Mor)_2$.

References

[1] *H. Fisher*, Z. analyt. Chem. **73**, 54 (1928).
[2] *C. E. White* et *C. S. Lowe*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 229 (1940).
[3] *E. B. Sandell*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 674 (1940).
[4] *E. B. Sandell*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 762 (1940).

The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel, Mikroanalytisches Laboratorium

Bestimmung von Selen in organischen Substanzen

Von

E. Meier und Nathalia Shaltiel

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. April 1960)

Zur Bestimmung des Selens in organischen Substanzen werden diese zuvor entweder in einem Rohr verbrannt, mit Natriumperoxyd aufgeschlossen oder mit Schwefelsäure und Salpetersäure mineralisiert. Dann wird das Selen reduziert und in elementarer Form ausgewogen. Als geeignete Reduktionsmittel werden Ascorbinsäure, Hydrazin oder Schwefeldioxyd empfohlen. Da aber bei der Filtration des Selens leicht Verluste entstehen, ist diese Methode nicht sehr genau. Außerdem werden auch komplexometrische, potentiometrische und coulometrische Verfahren angewendet. Bei uns hat sich die jodometrische Methode nach Verbrennung im Rohr oder im Schöniger-Kolben bewährt.

1. Verbrennung im Quarzrohr

Apparatur (Abb. 1): Die Apparatur besteht aus einem Verbrennungsautomaten mit einem Langofen von 300 mm und einem beweglichen

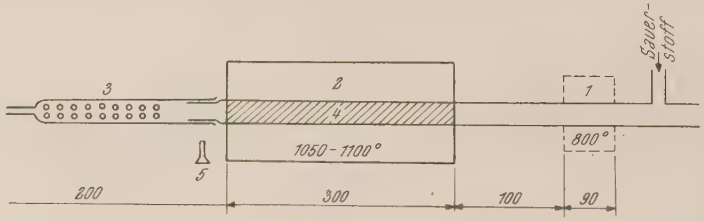


Abb. 1

Brenner, dessen Geschwindigkeit 1 cm/min beträgt. Die Temperatur im Langofen wird auf 1050 bis 1100° C eingestellt, die des beweglichen

Brenners auf 800° C. Das Verbrennungsrohr besteht aus Quarz, hat eine lichte Weite von 10 mm und trägt am Ende einen Schliff NS 10/30. Das Rohr wird in der Länge des stabilen Ofens mit Quarzwolle gefüllt. Das Absorptionsgefäß[3] ist etwa 200 mm lang und hat 8 mm lichte Weite. Auf der einen Seite ist es mit einem Schliff NS 10/30 versehen, die andere Seite ist zu einem Schnabel ausgezogen. Das Absorptionsgefäß ist mit Glaskugeln gefüllt.

Reagenzien:

Kaliumjodid, p. a.;
Schwefelsäure, 2-n;
Natriumthiosulfat, 0,02-n bzw. 0,01-n;
Stärkelösung, 1%ig.

Ausführung der Bestimmung: 1 bis 3 mg Substanz werden in ein Porzellanschiffchen eingewogen und in das Verbrennungsrohr gebracht. Nach Anschließen des mit dest. Wasser benetzten Absorptionsgefäßes wird in einem Sauerstoffstrom von 8 ml/min verbrannt, 10 Minuten geglüht und weitere 10 Minuten gespült. Um zu verhindern, daß Selendioxyd innerhalb des Schliffes kondensiert, erwärmt man diesen mit einem Mikrobrenner auf etwa 300° C. Nach Beendigung der Verbrennung wird das im Absorptionsgefäß auskristallisierte Selendioxyd mit Wasser in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben mit Schliff gespült, der etwa 50 mg Kaliumjodid und 10 ml 2-n Schwefelsäure enthält. Das ausgeschiedene Jod titriert man nach 5 Minuten mit Natriumthiosulfat. Die gegen Schluß der Titration auftretende Gelbfärbung rührt vom Selen her, das später in die schwarze Modifikation übergeht. Der jodometrischen Bestimmung liegt folgende Gleichung zugrunde:

$$SeO_3^{2-} + 4\,J^- + 6\,H^+ = Se + 3\,H_2O + 2\,J_2.$$

Demgemäß entspricht 1 ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung 0,1974 mg Se. Die nachstehende Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einiger von uns durchgeführter Bestimmungen.

2. Verbrennung im Schöniger-Kolben

Wir haben versucht, die im Schöniger-Kolben gebildeten Verbrennungsprodukte selenhaltiger organischer Substanzen sofort nach Zugabe von Kaliumjodid zu titrieren. Auf Grund der hierbei erhaltenen, viel zu hohen Resultate mußten wir annehmen, daß das Selen bei dieser Art der Verbrennung wenigstens teilweise auch bis zur sechswertigen Form oxydiert wird. Durch Kochen der Aufschlußlösung mit Salzsäure erhält man das Selen in Form seleniger Säure, die dann jodometrisch bestimmt wird.

Tabelle 1*

	mg Einwaage	ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$	% Se	
			gef.	ber.
Substanz 1	1,960	1,60	32,2	32,1
	3,000	2,45	32,3	
Substanz 2	3,639	3,43	37,2	37,3
	2,792	2,63	37,2	
Substanz 3	2,998	3,60	47,4	47,2
	2,865	3,43	47,2	

Substanz 1 enthält: C, H, Br, Se.
Substanz 2 enthält: C, H, N, O, Se.
Substanz 3 enthält: C, H, Se.

* Herrn Prof. *Patai*, Hebrew University, Jerusalem, möchten wir für diese Substanzen bestens danken.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, an den Schliffstopfen des Schöniger-Kolbens an Stelle eines Platindrahtnetzes eine Quarzspirale zur Befestigung des Filterpapiers mit der Substanz zu verwenden, weil Platin von Selen angegriffen und nach einiger Zeit brüchig wird. Da nach unseren Erfahrungen 300 ml Sauerstoff nicht immer für eine quantitative Verbrennung ausreichen, verwenden wir 500-ml-Erlenmeyerkolben, deren Schliffstopfen aus Quarzglas bestehen.

Reagenzien:
Filterpapier, aschefrei;
Salzsäure, konz., p. a.;
Kaliumjodid, krist.;
Natriumthiosulfat, 0,02-n bzw. 0,01-n;
Stärkelösung, 1%ig.

Ausführung der Bestimmung: 1 bis 3 mg Substanz werden in ein Platinschiffchen eingewogen, auf das zugeschnittene Filterpapier gebracht und darin eingewickelt. Das Papier mit der Substanz befestigt man in der Quarzspirale des Schöniger-Kolbens, versieht den Kolben mit 10 ml

Tabelle 2

	mg Einwaage	ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$	% Se	
			gef.	ber.
Substanz 2	1,673	1,59	37,45	37,3
	2,910	2,77	37,5	
	3,350	3,17	37,3	
Substanz 3	2,475	2,96	47,1	47,2
	2,165	2,60	47,3	
	2,402	2,87	47,1	

dest. Wasser und füllt ihn mit Sauerstoff. Dann entzündet man die aus der Spirale herausragende Fahne des Filterpapiers und läßt die Substanz im schief gehaltenen, gut verschlossenen Kolben verbrennen[1]. Nach Ablauf der Verbrennung schüttelt man einige Male gut durch, öffnet den Kolben, spült Schliff und Spirale gut mit Wasser ab, setzt 5 ml konz. Salzsäure zu der Lösung und erhitzt unter Rückfluß 30 Minuten zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird die eventuell im Kühler befindliche selenige Säure mit Wasser in den Kolben gespült. Man setzt etwa 50 mg Kaliumjodid zu und titriert nach 5 Minuten Stehen das ausgeschiedene Jod. Die Tabelle 2 enthält Analysenergebnisse, die wir nach Verbrennung im Schöniger-Kolben erhielten.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung des Selens in organischen Substanzen bewährt sich die jodometrische Bestimmung der selenigen Säure. Die Verbrennung der Probe kann entweder über Quarzwolle im Sauerstoffstrom oder im Schöniger-Kolben durchgeführt werden.

Summary

The iodometric determination of selenious acid is excellent for determining selenium in organic substances. The combustion of the sample can be conducted either over quartz wool in a stream of oxygen or in the *Schöniger* flask.

Résumé

Pour doser le sélénium dans les substances organiques la méthode iodométrique de l'acide sélénieux a fait ses preuves. On peut faire la calcination de l'essai soit sur laine de quartz dans un courant d'oxygène, soit dans une fiole de *Schöniger*.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana

Localization of Spot Test Colors by Use of the Ring Oven

By

Herbert Weisz* and **Philip W. West**

(Received April 12, 1960)

Filter paper or spot test paper is ordinarily used as the reaction medium for spot test work in those cases where the reaction product is a colored insoluble compound or where there is a pronounced tendency for the product to adsorb to the fiber of the paper. Unless there is such a fixation of the test color, there will be a loss of test sensitivity due to the diffusion of the reaction product through the pores of the paper. In those cases where soluble non-adsorptive reaction products are involved, it is ordinarily advantageous to carry the tests out on spot plates or in test tubes where the greater depth of solution permits easier detection of colors and color changes.

Attention is now called to the fact that the ring oven[1] can be used to concentrate test stains that would otherwise spread so badly on filter paper that great losses of sensitivity would occur. It is possible to carry out a test on the center of a disk placed on a ring oven and then wash the reactants to the ring area where any reaction products will be concentrated and localized as a complete circle. It is more practical, however, to place a drop of the sample in the center of a filter paper positioned on the ring oven and to follow this with a drop of the reagent placed between the sample spot and the heated ring surface. The sample spot is then washed to the ring in the usual manner, and as the sample diffuses to the ring it will pick up the reagent and combine with it; any reaction product will thus be concentrated and shown as a colored sector of the ring. The colored sector can be cut out if desired, and the remainder of the ring may be used for confirmatory tests or for the detection of other constituents present in the sample.

* Institut für analytische Chemie, Technische Hochschule Wien.

It is, of course, possible to apply several reagents at various points around the periphery of the test drop, thus performing several tests in one ring zone. It is also possible to reverse the process and perform a given test on several samples at one time by adding a drop of reagent to the center of a filter paper properly positioned on the ring oven and then spotting small drops of various samples around the periphery of the reagent drop and washing the resulting test stains to the ring zone for final concentration and evaluation.

In general, the limit of identification is improved from ten to a hundred times by concentrating the colored reaction product in the ring zone. A few of the many possible applications are: (a) test for ferric ion with thiocyanate, (b) test for chromate with diphenylcarbazide, (c) test for titanium with hydrogen peroxide, and (d) test for boric acid with alcoholic turmeric solution. In all instances, 0.1 N hydrochloric acid may be used for washing. In the instance of the boric acid test, a small drop of sodium hydroxide solution is finally placed near the initial red line obtained, whereupon the color changes to blue as the diffusing hydroxide reaches the test line.

Summary

The limit of identification of spot tests leading to soluble colored reaction products which are not adsorbed by the paper may be improved from ten to a hundred times by concentrating the colored matter by the ring oven technique.

Zusammenfassung

Die Erfassungsgrenze von Tüpfelproben, die zu löslichen gefärbten Reaktionsprodukten führen, die von Papier nicht adsorbiert werden, kann durch Sammeln der gefärbten Substanz mit Hilfe der Ringofentechnik zehn- bis hundertmal verbessert werden.

Résumé

On peut améliorer de dix à cent fois la limite d'identification des analyses à la touche conduisant à des produits de réaction solubles et colorés qui ne sont pas adsorbés par le papier, par concentration de la matière colorée suivant la technique du four annulaire.

Literature

[1] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 140.

Institut für analytische Chemie, Technologische Fakultät der Universität Zagreb, Zagreb, Jugoslawien

Die Zersetzung des Hexacyanoferrates(II) in der Analyse. III

Photometrische Silberbestimmung im Ultramikrobereich*

Von

I. Kraljić

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1960)

Einige Edelmetalle wie Silber[1–4] wirken katalytisch auf die Zersetzung des sonst ziemlich stabilen Hexacyanoferrates(II). Dabei wird Eisen(II) demaskiert, was man leicht mit 2,2′-Dipyridyl oder 1,10′-Phenanthrolin feststellen kann[1].

F. Feigl und *A. Caldas* verwendeten diese Reaktion für den Tüpfelnachweis von Ag, Hg und Pd[1]. Diese Autoren arbeiteten in alkalischem Medium und erzielten eine Empfindlichkeit von 2 μg Silber in 0,05 ml.

Eigene Versuche[5], ausgeführt in gepuffertem und schwach saurem Medium, ergaben eine besonders große Empfindlichkeit; es waren weniger als 0,001 μg/Tropfen nachweisbar. Die besten Resultate erhält man bei p_H 3 bis 3,2. Eine so große Empfindlichkeit kann man durch die Annahme erklären, daß aus saurem Medium CN^- in Form von HCN entweicht, was zur Regeneration des Katalysators führt. Die Reaktion wurde als Grundlage für eine photometrische Silberbestimmung verwendet.

Alle Messungen der Lichtabsorption erfolgten mit dem Photometer der Firma „Laboratorni Přistroje" FoK 2. Da der rote Eisen(II)-Dipyridylkomplex ein Absorptionsmaximum bei 522 nm hat[6], wurden alle Bestimmungen mit grünem Filter VG-9 ausgeführt. Die planparallelen Küvetten hatten eine Schichtdicke von 0,50 cm.

Um genaue Resultate zu erzielen, arbeitet man bei konstanter Temperatur, die man einfach durch Eintauchen der Proben in einen Wasserthermostat erreicht.

* II. Croat. Chem. Acta; im Druck.

Reagenzien

0,100-m Silbernitratlösung, die als Vorratslösung für längere Zeit diente. Verdünnte Lösungen wurden daraus täglich mit redestilliertem Wasser frisch bereitet, weil sich ihr Titer infolge starker Adsorption des Silbers an Glasoberflächen rasch ändert[7].

Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung, 1%ig; täglich frisch (bei Zimmertemperatur) bereitet und vor Licht geschützt aufbewahrt.

2,2′-Dipyridyl, 1,0%ige alkoholische Lösung oder 0,2%ige Lösung der Substanz in 1-m Acetatpuffer vom p_H 3,2.

Acetatpufferlösung, 1-m, p_H 3,2.

Alle benötigten Lösungen wurden aus p. a.-Reagenzien bereitet und in Meßkolben aus Jenaer- oder Pyrexglas aufbewahrt.

Arbeitsweise

Für jede Bestimmung pipettiert man in 25- bis 30-ml-Erlenmeyerkolben 5,00 ml der zu prüfenden Lösung, wozu man 0,50 ml 0,2%iger Lösung des 2,2′-Dipyridyls in Pufferlösung und 0,25 ml 1,0%ige Cyanoferratlösung zugibt. Arbeitet man mit alkoholischer Dipyridyllösung, so verwendet man 0,10 ml davon, wobei die Menge Pufferlösung unverändert bleibt. Für die Vergleichsprobe nimmt man an Stelle der zu prüfenden Lösung ein gleiches Volumen (5,00 ml) redestilliertes Wasser. Nach kurzem Umrühren taucht man die Proben in einen Wasserthermostat bei 65° C und kühlt nach 3 Minuten schnell unter der Wasserleitung auf 20° C ab. Dann wird die Extinktion jeder Probe gegen die Vergleichslösung gemessen. Für jede Serie von Bestimmungen wird parallel wenigstens eine Vergleichsprobe ausgeführt.

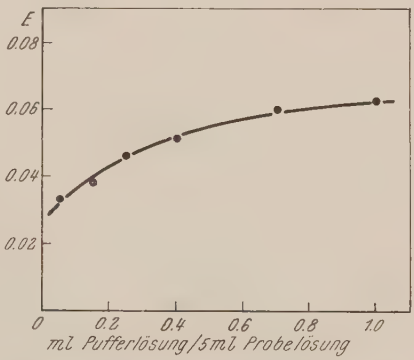


Abb. 1. Einfluß der Konzentration der Pufferlösung
gNO : $2 \cdot 10^{-6}$A-m; Temperatur: 60° C; Reaktionszeit: 5 Minuten

Alle Versuche wurden in diffusem Licht durchgeführt, weil Sonnenlicht und ultraviolettes Licht auf Hexacyanoferrat(II) gleichfalls zersetzend wirken[8].

Einfluß der Konzentration einzelner Reaktionsteilnehmer

Vor der Aufstellung der Eichkurve wurden die Bedingungen für die optimale Empfindlichkeit untersucht. Als erstes wurde die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Konzentration der Pufferlösung bestimmt.

Wie erwähnt, ergab sich die größte Empfindlichkeit in schwach saurem Medium bei p_H 3 bis 3,2[5]; daher wurden alle Bestimmungen mit Acetatpufferlösung von p_H 3,2 ausgeführt. Bei diesen Versuchen wurde die Zugabe der Pufferlösung von 0,05 bis 1,00 ml/5 ml der Probelösung variiert. Die Empfindlichkeit nimmt langsam mit der Konzentration des Puffers zu (Abb. 1).

Für alle folgenden Versuche wurde eine Zugabe von 0,50 ml Pufferlösung pro 5,00 ml Probelösung gewählt.

Der Einfluß der Konzentration des 2,2′-Dipyridyls auf die Empfindlichkeit wurde ebenfalls untersucht. Diese Versuche (Abb. 2) zeigen, daß mit steigender Konzentration die Empfindlichkeit zuerst ansteigt; die weitere Erhöhung der Reagenskonzentration hat keinen besonderen Einfluß.

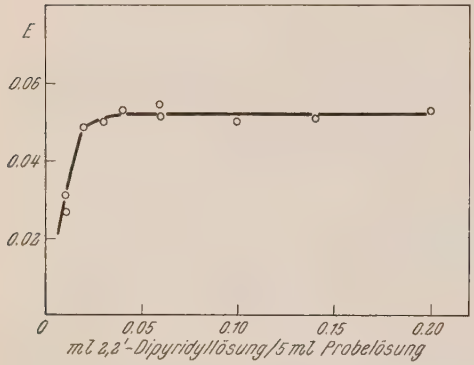


Abb. 2. Einfluß der Konzentration des 2,2′-Dipyridyls
$AgNO_3$: $2 \cdot 10^{-6}$-m; Temperatur: 60° C; Reaktionszeit: 5 Minuten

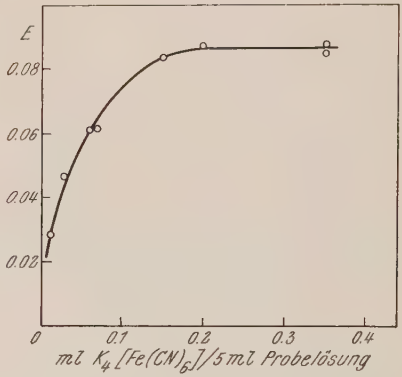


Abb. 3. Einfluß der Konzentration des Hexacyanoferrates(II)
$AgNO_3$: $2 \cdot 10^{-6}$-m; Temperatur: 60° C; Reaktionszeit: 5 Minuten

Die Konzentration des Hexacyanoferrates(II) hat ebenfalls einen Einfluß auf die Empfindlichkeit. Aus der Abb. 3 kann man leicht erkennen, daß sie mit steigender Konzentration von Hexacyanoferrat(II) bis zu einer bestimmten Menge steigt, daß aber größere Konzentrationen ohne nennenswerten Einfluß sind.

Einfluß der Temperatur und der Reaktionszeit

Bei Zimmertemperatur ist die katalytische Wirkung des Silbers auf Hexacyanoferrat(II) ganz schwach. Ein Versuch mit $4 \cdot 10^{-7}$-m Silbernitratlösung bei 25° C gab nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden eine Lichtabsorption von nur 6,4%, ein Ergebnis, das bei 65° C schon in 3 Minuten übertroffen wird. Schon wegen der Zeitersparnis muß man also bei erhöhter Temperatur arbeiten. Außerdem erhält man bei erhöhter Temperatur höhere Empfindlichkeit.

Der Einfluß der Temperatur wurde zwischen 50 und 70° C untersucht. Darunter verlief die Reaktion zu langsam. Einige Versuche bei 80° C waren erfolglos, weil die Vergleichslösung schon nach 1 Minute positiv war. Die Reaktionszeit wurde so gewählt, daß die Vergleichsprobe negativ oder höchstens schwach positiv blieb. Das Resultat dieser Versuche (Abb. 4) zeigt, daß die Empfindlichkeit mit der Erhöhung der Temperatur stark zunimmt.

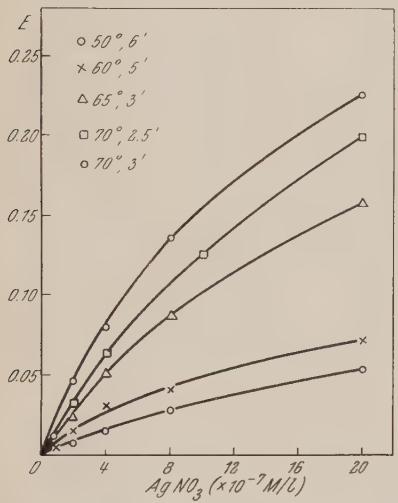


Abb. 4. Einfluß der Temperatur

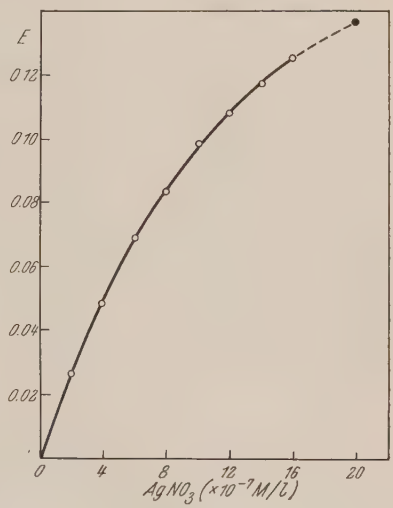


Abb. 5. Die Eichkurve

Die Aufstellung der Eichkurve

Die Eichkurve wurde dann unter folgenden Bedingungen ermittelt:

Volumen der Probelösung: 5,00 ml.

Zugabe von 0,50 ml 0,20%iger 2,2'-Dipyridyllösung in 1-m Acetatpuffer (p_H 3,2).

Zugabe von 0,25 ml 1,0%iger Cyanoferrat(II)-lösung.

Temperatur: 65° C.

Reaktionszeit: 3 Minuten.

Die Punkte an der Eichkurve (Abb. 5) entsprechen dem arithmetischen Mittel aus je fünf unabhängigen Bestimmungen.

Die tabellarische Übersicht der erhaltenen Resultate (Tabelle 1) zeigt, daß die Methode im Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-7}$ bis $16 \cdot 10^{-7}$ M $AgNO_3$/l reproduzierbare Resultate gibt, und daß der Fehler unter 8,2% liegt.

Tabelle 1

$AgNO_3$ gegeben ($M/l \cdot 10^{-7}$)	$AgNO_3$ gefunden ($M/l \cdot 10^{-7}$)	Fehler (%)	$AgNO_3$ gegeben ($M/l \cdot 10^{-7}$)	$AgNO_3$ gefunden ($M/l \cdot 10^{-7}$)	Fehler %
2,00	2,05	2,5	10,00	10,50	5,0
2,00	2,02	1,0	10,00	9,75	— 2,5
2,00	1,85	— 7,5	10,00	10,05	0,5
2,00	1,93	— 3,5	10,00	10,05	0,5
2,00	1,98	— 1,0	10,00	10,40	4,0
4,00	4,28	7,0	12,00	12,80	6,7
4,00	3,96	— 1,0	12,00	11,62	— 3,2
4,00	3,83	— 4,2	12,00	11,98	— 0,2
4,00	3,67	— 8,2	12,00	11,50	— 4,2
4,00	4,02	0,5	12,00	11,87	— 1,1
6,00	6,04	0,7	14,00	15,10	7,9
6,00	6,01	0,2	14,00	13,40	— 4,3
6,00	6,29	4,8	14,00	14,40	2,9
6,00	5,97	— 0,5	14,00	13,80	— 1,4
6,00	5,79	— 3,5	14,00	13,40	— 4,3
8,00	8,30	3,8	16,00	15,80	— 1,3
8,00	7,50	— 6,3	16,00	15,50	— 3,1
8,00	7,50	— 6,3	16,00	16,00	0,0
8,00	8,03	0,4	16,00	16,35	2,2
8,00	7,65	— 5,8	16,00	16,35	2,2

Zusammenfassung

Silberionen wirken katalytisch auf die Zersetzung des Hexacyanoferrates(II); in Gegenwart von 2,2′-Dipyridyl entsteht als Reaktionsprodukt ein intensiv gefärbter Eisen(II)-Dipyridylkomplex. Bei erhöhter Temperatur und in schwach saurem Medium ist die Wirkung des Silbers sehr stark.

Dieser katalytische Effekt wurde für die photometrische Silberbestimmung verwendet. Der Einfluß der Versuchsbedingungen wurde photometrisch verfolgt und daraus die optimalen Bedingungen abgeleitet. Die Methode ist sehr empfindlich und ermöglicht die Bestimmung von Submikrogrammengen Silber. Die Extinktion wurde mit grünem Filter (oder spektralphotometrisch bei 522 nm) gemessen. Die Eichkurve ist schwach gekrümmt und umfaßt das Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-7}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ M $AgNO_3$/l. Bei Einhaltung der genauen Arbeitsbedingungen sind die Resultate innerhalb der Fehlergrenzen photometrischer Bestimmungen reproduzierbar.

Summary

Silver ions have a catalytic action on the decomposition of hexacyanoferrate(II); in the presence of 2,2′-dipyridyl, the reaction product is an intensively colored iron(II)-dipyridyl complex. The action of the silver is very marked at elevated temperatures and in a weakly acid medium.

This catalytic effect was employed for the photometric determination of silver. The influence of the experimental conditions was followed photometrically and the optimal conditions were derived from these findings. The method is very sensitive and permits the determination of submicrogram amounts of silver. The extinction was measured with a green filter (or spectrophotometrically at 522 nm). The calibration curve is slightly bent and includes the concentration range from $2 \cdot 10^{-7}$ to $2 \cdot 10^{-6}$ *M* $AgNO_3$ per liter. If the working conditions are strictly maintained, the results are reproducible within the limits of error of photometric determinations.

Résumé

Les ions argent ont une action catalytique sur la décomposition du ferrocyanure; en présence du dipyridyle-2,2′, il se forme, comme produit de réaction, un complexe dipyridyle-fer-II, intensément coloré. A température plus élevée et en milieu faiblement acide, l'action de l'argent est très forte.

On a appliqué cet effet catalytique au dosage photométrique de l'argent. On a suivi, par photométrie, l'influence des conditions expérimentales et l'on a déduit de ces données les conditions optimales. La méthode est très sensible et permet le dosage de quantités d'argent submicro. On a mesuré l'extinction avec un filtre vert (ou spectrophotométriquement à 522 nm). La courbe d'étalonnage présente une faible courbure et englobe le domaine de concentration de $2 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-6}$ *M* $AgNO_3$/l. Si l'on observe les conditions précises du mode opératoire, les résultats sont reproductibles dans les limites d'erreurs des dosages photométriques.

Literatur

[1] *F. Feigl* und *A. Caldas*, Analyt. Chim. Acta **13**, 526 (1956).

[2] *T. Pinter*, Farm. vjesnik **30**, 923 (1940).

[3] *I. Kraljić* und *M. Mate*, Croat. Chem. Acta **26**, 273 (1956).

[4] *J. L. Proust*, Ann. chim. **60**, 225 (1806); *E. Bergmann*, J. Soc. Chem. Ind. **9**, 861 (1890).

[5] Unveröffentlichte Versuche.

[6] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, III. Ed. New York: Interscience. 1959. S. 525.

[7] *F. Haber*, Z. angew. Chem. **40**, 303 (1927).

[8] *R. Porret*, Schweigers J. Chem. Physik **17**, 263 (1816); *C. F. Schönbein*, Ann. Physik **67**, 87 (1846); *O. Baudisch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 413 (1921).

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Loba-Chemie Wien, XIX

Eine neue Tüpfelreaktion auf Aldehyde

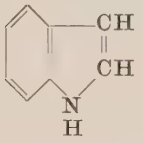
Von

V. Anger und **G. Fischer**

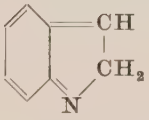
(Eingegangen am 9. Mai 1960)

Unter den Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, die mit Aldehyden unter analytisch verwertbarer Bildung farbiger Produkte reagieren, zeichnet sich das Indol durch besondere Reaktionsfähigkeit und Farbtiefe der Kondensationsprodukte aus, die nur von dem sonst weniger haltbaren und daher als Reagens nicht besonders geeigneten Pyrrol übertroffen wird[1].

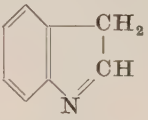
Indol und Indolderivate vermögen wie das Pyrrol in drei tautomeren Formen zu reagieren, der Indol- und den zwei Indoleninformen:



Indol

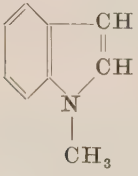


α-Indolenin

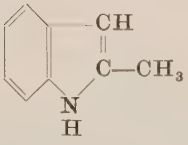


β-Indolenin

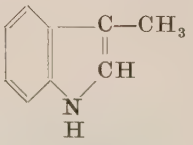
Daß Indol nur in den Indoleninformen mit Aldehyden reagiert, wird durch die Tatsache bewiesen, daß von den drei Methylindolen, deren Methylgruppe im Pyrrolring substituiert ist, das N-Methylindol (I) mit Aldehyden keine Farbreaktionen gibt, wohl aber α-Methylindol (II) und β-Methylindol (III).



I



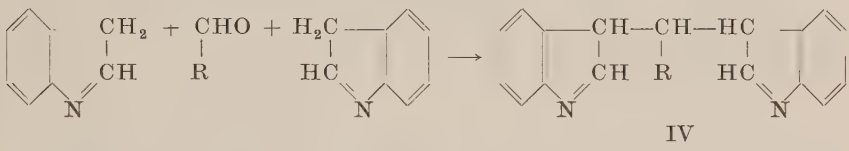
II



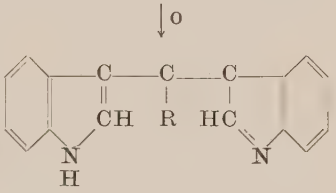
III

Da Indol in reinster Form unbeschränkt haltbar ist und die Farbreaktion mit minimalen Aldehydmengen eintritt, so kann es als Reagens in der Tüpfelanalyse empfohlen werden.

Bei der Reaktion von Indol in salzsaurer Lösung mit Aldehyden entstehen bei Anwesenheit kleiner Mengen Aldehyde rosa bis orange-rosa Färbungen. Wahrscheinlich kondensieren, da Indol als Reagens im Überschuß zugegen ist, zwei Moleküle Indol mit einem Molekül Aldehyd zu einer Verbindung (IV), die sofort durch Sauerstoff zum Farbstoff (V) dehydriert wird:

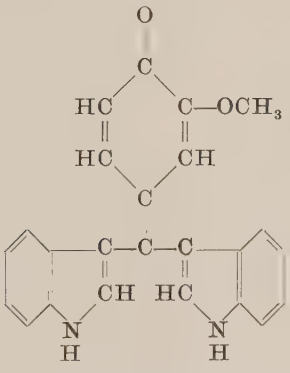


IV



V

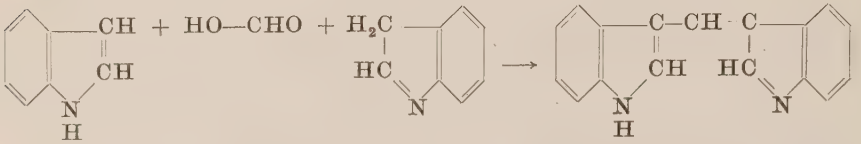
Bei der Bestimmung der Erfassungsgrenzen wurde gefunden, daß p-Hydroxybenzaldehydaldazin und besonders Vanillin sehr niedrige Werte ergaben, so daß angenommen werden muß, daß in diesen Fällen ein anders gebautes Reaktionsprodukt entsteht. Es wäre möglich, daß sich in diesem Falle durch Umlagerung in eine tautomere, parachinoide Form eine Verbindung mit einem System gekreuzt konjugierter Doppelbindungen bildet (VI):



VI

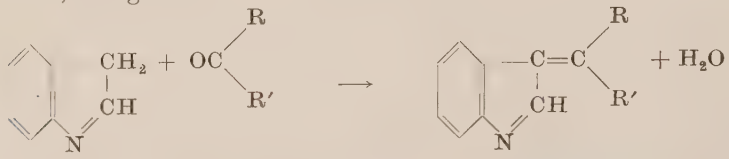
Auch die Ameisensäure, die als Aldehyd aufgefaßt werden kann, gibt die Reaktion mit Indol mit auffallend großer Empfindlichkeit. Die Ursache könnte darin liegen, daß sich in diesem Falle der Farbstoff sofort und ohne Oxydation durch Sauerstoff bilden kann. Es wäre ja

möglich, daß die Bildung des roten Farbstoffes nur auf einer Nebenreaktion beruht, die nur im Falle der Ameisensäure zur Hauptreaktion wird:



Derivate der Ameisensäure, wie Orthoameisensäureester, Formamid und Dimethylformamid geben keine Reaktion. Oxalsäure reagiert infolge ihrer geringfügigen Zersetzung zu Ameisensäure.

Ketone, die gemäß



nur mit einem Molekül Indol reagieren, bilden nur schwach gelb gefärbte Kondensationsprodukte, die den Nachweis von Aldehyden nicht beeinträchtigen, da die Erfassungsgrenzen der Ketone, abgesehen von der abweichenden Färbung, bei 200 μg liegen.

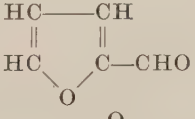
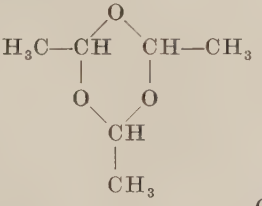
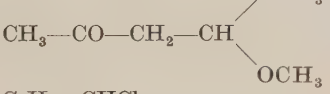
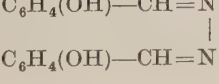
Es sei darauf hingewiesen, daß zahlreiche organische Lösungsmittel Aldehydspuren enthalten, wie bei Isopropyläther und Isopropylalkohol nachgewiesen werden konnte. Auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Cyklohexen, bilden durch Oxydation bei Licht spurenweise Aldehyde. Letzteres konnte dadurch erhärtet werden, daß 50 μg Cyklohexen, das mit dem Indolreagens keine Färbung gab, nach Erwärmen mit einem Tropfen Bleitetraacetatlösung und nachfolgender Behandlung mit einem Tropfen Natriumsulfitlösung mit Indolreagens eine Rosafärbung gibt.

Ausführung der Reaktion: In einer Mikroeprouvette wird 1 Tropfen der Probelösung mit 5 Tropfen Indolreagens versetzt und in einem Wasserbad erwärmt, bis Färbung auftritt. Eine rosa bis orange Farbe zeigt die Anwesenheit von Aldehyden an. Die Anstellung eines Blindversuches ist unbedingt erforderlich und sollte gleichzeitig vorgenommen werden. Ist der Aldehyd in einem organischen Lösungsmittel gelöst, so ist dieses auf seinen Aldehydgehalt zu prüfen. Aus diesem Grunde sind Alkohole als Lösungsmittel zu vermeiden.

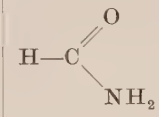
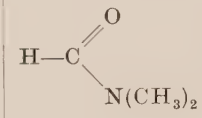
Reagens: Einige Plättchen reinstes, womöglich aus Benzin oder Petroläther umkristallisiertes Indol werden in 3 ml konz. Salzsäure p. a. suspendiert. Das Reagens muß frisch bereitet werden und ist nicht länger als 15 Minuten verwendbar. Indol, das sich mit Salzsäure allein beim Erwärmen im Wasserbad rosa färbt, ist als Reagens nicht geeignet.

In nachstehender Tabelle ist der Ausfall der Farbreaktion bei Aldehyden in größeren Mengen und bei der jeweiligen Erfassungsgrenze angegeben.

Tabelle 1

Name	Formel	Erfassungsgrenze µg	Farbe
Formaldehyd	H—CHO	0,2	rot—rosa
Acetaldehyd	CH_3—CHO	1	rot—rosa
Chloralhydrat	CCl_3—CHO	10	rosa
Isovaleraldehyd	$(CH_3)_2CH$—CH_2—CHO	10	rosa
Crotonaldehyd	CH_3—CH=CH—CHO	0,05	braunrot—orange
Glucose	CH_2OH—$(CHOH)_4$—CHO	20	rosa
Glyoxal	CHO—CHO	10	rosa
Benzaldehyd	C_6H_5—CHO	0,5	rosarot—rosa
o-Nitrobenzaldehyd	$C_6H_4(NO_2)$—CHO	0,5	orangegelb—rosa
p-Nitrobenzaldehyd	$C_6H_4(NO_2)$—CHO	0,1	violett—rosa
Salicylaldehyd (o-Hydroxybenzaldehyd)	$C_6H_4(OH)$—CHO	0,1	orange—rosa
Anisaldehyd (p-Methoxybenzaldehyd)	CH_3O—C_6H_4—CHO	0,1	orange—rosa
Vanillin (3-Methoxy-4-hydroxy-benzaldehyd)	HO—$C_6H_3(OCH_3)$—CHO	0,0001	orangerot—rosa
p-Dimethylaminobenzaldehyd	$(CH_3)_2N$—C_6H_4—CHO	0,5	violett—rosa
Zimtaldehyd	C_6H_5—CH=CH—CHO	0,01	rotorange—rosa
Furfurol		0,05	orangerot—rosa
Paraldehyd		1	orangerosa—rosa
β-Ketobutyraldehyd-dimethylacetal		0,1	braunrot—rosa
Benzalchlorid	C_6H_5—$CHCl_2$	schwache Reaktion	
Salicylaldazin		0,1	orange—rosa

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Name	Formel	Erfassungsgrenze µg	Farbe
p-Hydroxybenzaldehydaldazin	$HO—C_6H_4—CH=N$ 1 : 4 $HO—C_6H_4—CH=N$ 1 : 4	0,005	orangegelb—rosa
Ameisensäure	HO—CHO	0,005	orangerot—rosa
Oxalsäure	HOOC—COOH	10	rosa
Formamid		keine Reaktion	
Dimethylformamid		schwache Reaktion	
Orthoameisensäureäthylester	$H—C(OC_2H_5)_3$	keine Reaktion	

Zusammenfassung

Die Farbreaktion von Indol mit Aldehyden, die bis jetzt lediglich als Indolnachweis empfohlen worden ist, ermöglicht einen allgemeinen, empfindlichen und spezifischen Aldehydnachweis. In der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse können kleinste Mengen Aldehyde nachgewiesen werden.

Summary

The color reaction of indole with aldehydes in concentrated hydrochloric acid, which up till now has been used as a test for indole, can be employed as a general sensitive and specific test for aldehydes. If carried out as a spot test aldehydes can be detected in very small amounts.

Résumé

On applique comme procédé de recherche général, sensible et spécifique des aldéhydes, la réaction colorée de l'indole avec les aldéhydes dans l'acide chlorhydrique concentré, qui, jusqu'à maintenant, trouvait une application seulement comme recherche de l'indole. En exécutant la réaction comme recherche à la touche, on peut établir la présence de très petites quantités d'aldéhydes.

Literatur

[1] *F. Feigl* and *Cl. Costa Neto*, see *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 6th Edition. Amsterdam: Elsevier. 1960. S. 230.

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Die Mikrobestimmung der chlorsubstituierten Essigsäuren

Von

Franz Gölles

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Mai 1960)

Fischer und *Kartnig*[1] haben alle von ihnen bisher verwendeten Testflüssigkeiten (Tfl) hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Konstanten, aber auch hinsichtlich ihrer kritischen Mischungstemperatur (MTk) mit anderen charakteristischen Tfl zusammengestellt und so erstmalig eine umfassende Übersicht über die bis jetzt bei der mikroanalytischen Schnellmethode verwendeten Tfl gegeben. Dort[1] findet sich auch eine Zusammenstellung der bisher erschienenen Literatur.

Weiters haben *Fischer* und *Auer*, sowie der Verfasser[2,3] über die Mikroschnellbestimmung der Essigsäure eingehend berichtet.

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß sich die drei chlorsubstituierten Essigsäuren nach der Mikroschnellmethode von *Fischer*[1] bestimmen lassen. Durch Aufnahme der Mischungslückendiagramme nach *Timmermans*[4] wurde die Übereinstimmung der erhaltenen Maximaltemperaturen mit den am Kofler-Heiztisch gefundenen Werten bestätigt. Dies ist um so bemerkenswerter, da in anderen Fällen, siehe z. B. *Gölles*[5], eine solche Übereinstimmung nicht besteht. In einer eigenen Veröffentlichung wird über Verteilungsversuche berichtet, die über den Lösungszustand der Chloressigsäuren in den verwendeten Tfl Aufschluß geben[6].

1. Die mikroanalytische Bestimmung

Die untersuchten Halogenessigsäuren wurden als Merck-p.-a.-Präparate bezogen, Dichloressigsäure jedoch nach dem Verfahren von *Delépine*[7] selbst hergestellt. Alle Verbindungen wurden im Vakuum destilliert und entsprachen hinsichtlich ihrer physikalischen Konstanten den Literaturwerten.

Erstmalig wurde statt Phenol das nach der Vorschrift des DAB. VI hergestellte Phenolum liquefactum zur Anwendung gebracht. Stichprobenweise durchgeführte Kontrollen zeigten im ganzen vorkommenden

Temperaturbereich keinen Unterschied gegenüber reinem, festem Phenol, das vor dem Aufsaugen in die Kapillare geschmolzen werden muß.

Der p_H-Wert der untersuchten Säuren wurde mit einem Lautenschläger-Ionometer mit Hilfe der Chinhydronelektrode festgestellt.

Als Tfl wurden zunächst die von *Fischer* und *Kartnig*[1] angegebenen Substanzen verwendet, deren MTk gegen bidest. Wasser von den Autoren festgestellt wurde; von diesen Tfl schieden Adiponitril, Nitromethan

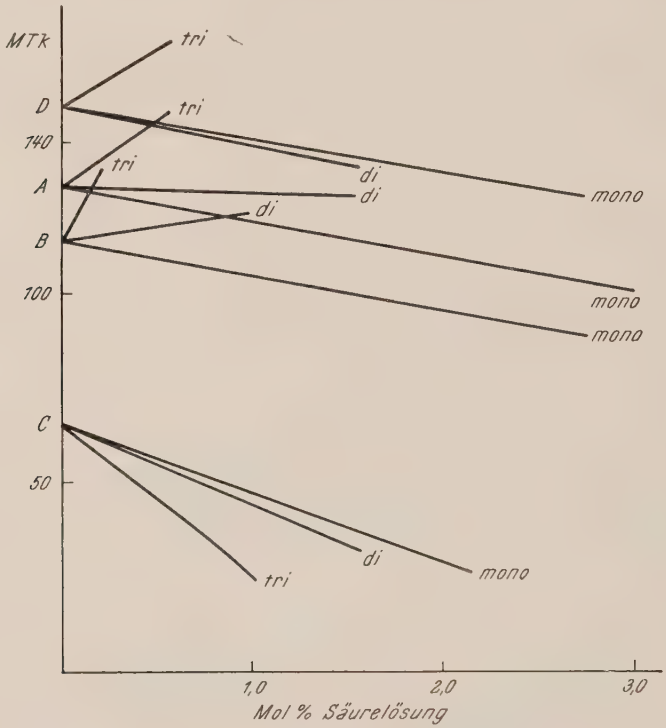


Abb. 1. Eichkurven für die MTk-Bestimmung der Chloressigsäuren
Testsubstanzen: *A* pr. n-Butanol, *B* sec. Butanol, *C* Phenolum liquef., *D* m-Kresol
Siehe hiezu Tabelle 1

und Äthylencyanid von vorneherein für eine praktische Bestimmung der Chloressigsäuren aus. Entweder ist bei ihnen der Abfall der MTk-Werte mit steigender Konzentration zu gering, oder sie sind aus anderen, bei *Fischer*[8] eingehend behandelten Gründen für den vorliegenden Zweck unbrauchbar.

Phenol ist die einzige Tfl, die sich für die Bestimmung aller drei Chloressigsäuren als brauchbar erwiesen hat. Es lag nahe, das Verhalten der Kresole und ihre Verwendbarkeit für den angestrebten analytischen Zweck zu untersuchen. Als für alle drei Chloressigsäuren brauchbar

erwies sich nur das m-Kresol. Dieses hat eine MTk von 150° gegenüber bidest. Wasser[1], es kann durch Destillation im Vakuum leicht rein erhalten werden. Die p- und o-Stellung der Methylgruppe hebt die Empfindlichkeit der Tfl gegenüber den Chloressigsäuren auf, bzw. setzt sie stark herab. Während o-Kresol gegenüber allen drei Chloressigsäuren versagte, lieferte p-Kresol nur mit Dichloressigsäure eine Eichkurve mit ziemlich gleichem Konzentrationsabfall wie die mit m-Kresol. Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 1. Mikrobestimmung der drei chlorsubstituierten Essigsäuren mit verschiedenen Tfl.
Siehe hierzu Abb. 1

Nr.	Gew.-%	Mol-%	Mol/l	p_H	pr. n-Butanol	sek. Butanol	Phenol liquef.	m-Kresol
					MTk gegen reines Wasser %C			
					128,5	114,5	65,5	150
				1. Monochloressigsäure				
1	1,95	0,38	0,206	1,78	124,0	110,5	59,0	146,0
2	2,80	0,54	0,296	1,67	122,5	108,0	55,0	144,5
3	4,34	0,85	0,460	1,58	120,0	105,0	50,5	141,0
4	5,54	1,01	0,586	1,53	118,0	103,0	46,0	139,0
5	7,71	1,57	0,816	1,44	114,0	98,5	37,0	134,0
6	10,28	2,14	0,965	1,37	109,5	93,5	26,5	130,0
7	12,90	2,74	1,360	1,32	104,5	89,0	—	125,5
				2. Dichloressigsäure				
1	2,93	0,43	0,227	1,22	—	116,0	57,5	145,5
2	4,50	0,65	0,349	1,16	—	117,5	52,5	142,5
3	6,10	0,92	0,473	1,11	—	119,0	48,0	140,0
4	7,32	0,99	0,566	1,06	—	121,0	45,0	138,0
5	10,28	1,57	0,786	0,9	126,0	—	32,0	135,5
				3. Trichloressigsäure				
1	1,73	0,20	0,107	1,17	135,0	132,0	57,0	156,0
2	3,24	0,38	0,204	1,00	141,0	—	50,0	160,0
3	4,82	0,55	0,295	1,00	147,0	—	44,0	166,0
4	8,70	1,04	0,533	1,00	—	—	24,0	—

Vergleicht man die Empfindlichkeit der Testversuche, so zeigt sich, daß sie — in Mol-% ausgedrückt — entsprechend der Halogenzahl im Molekül wächst. Die durchschnittlichen Temperaturerniedrigungen bzw. -erhöhungen sind für 1° C jeweils in Gew.-% und Mol-% angegeben.

Bei Verwendung von prim. n-Butanol als Tfl zeigte sich, daß sich die Empfindlichkeit der Bestimmung mit steigender Halogenzahl im Molekül in eigenartiger Weise änderte. Wies die Monochloressigsäure

eine durchschnittliche Empfindlichkeit von 0,53 Gew.-%/°C auf, so zeigte die Dichloressigsäure mit dieser Tfl überhaupt keinen oder doch nur einen ganz minimalen Ausschlag. Bei der Trichloressigsäure war eine Erhöhung der MTk mit steigenden Konzentrationen zu bemerken. Die durchschnittliche Empfindlichkeit war hier ungefähr mehr als doppelt so groß wie bei der Monochloressigsäure.

Tfl	Ein Grad C zeigt an bei der:		
	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure
Prim. n-Butanol	0,53 Gew.-% 0,114 Mol-%	— —	0,26 Gew.-% 0,03 Mol-%
Sek. Butanol	0,50 Gew.-% 0,17 Mol-%	1,1 Gew.-% 0,15 Mol-%	0,099 Gew.-% 0,011 Mol-%
Phenol liquef.	0,263 Gew.-% 0,054 Mol-%	0,307 Gew.-% 0,047 Mol-%	0,21 Gew.-% 0,025 Mol-%
m-Kresol	0,526 Gew.-% 0,112 Mol-%	0,62 Gew.-% 0,095 Mol-%	0,21 Gew.-% 0,035 Mol-%

Prim. n-Butanol wurde von *Fischer* und Mitarbeitern[8] bereits zur Schnellbestimmung vieler wäßriger Lösungen von Salzen, Säuren usw. verwendet. Dabei wurde festgestellt, daß wäßrige Salzlösungen[9] die MTk im allgemeinen hinaufsetzten, während Alkohole, freie organische Säuren oder sonstige Nichtelektrolyte eine Depression der MTk hervorriefen. In diesem Zusammenhang sei auch das Verhalten wäßriger NaJ-Lösung erwähnt[9].

Das gleiche, jedoch mit der Einschränkung, daß bei der Trichloressigsäure über einen Bereich von 1,7 Gew.-% = 0,2 Mol-% hinaus die Bestimmung unmöglich wird, kann vom sek. Butanol ausgesagt werden.

Hier beträgt die Empfindlichkeit der Bestimmung im Falle der Monochloressigsäure 0,505 Gew.-%/°C, bei der Dichloressigsäure 1,13% und bei der Trichloressigsäure 0,099%/°C. Die Dichloressigsäure ist also dem sek. Butanol gegenüber wenig empfindlich. Auffällig ist dagegen die extrem hohe Empfindlichkeit der Trichloressigsäure. Sie ist an sich recht günstig, doch ist die Bestimmung nur bis zu einem Gehalt von 1,7 Gew.-% durchführbar. Hohe Empfindlichkeit also schränkt den Bestimmungsbereich ein.

Die Zusammenhänge zwischen der Empfindlichkeit der Mikro-MTk-Methode und Makroversuchen zur Ermittlung der Maximaltemperaturen wurden durch Aufnahme der Mischungslückendiagramme untersucht.

2. Die Mischungslückendiagramme der zur Mikro-Untersuchung herangezogenen Systeme

Es wurden die Mischungslückendiagramme der untersuchten Systeme mit Ausnahme jener mit sek. Butanol aufgestellt. Sek. Butanol bietet

gegenüber dem primären im Falle der drei Chloressigsäuren keine besonderen Vorteile, so daß sich eine weitere Untersuchung dieses Systems für den hier vorliegenden Zweck erübrigte.

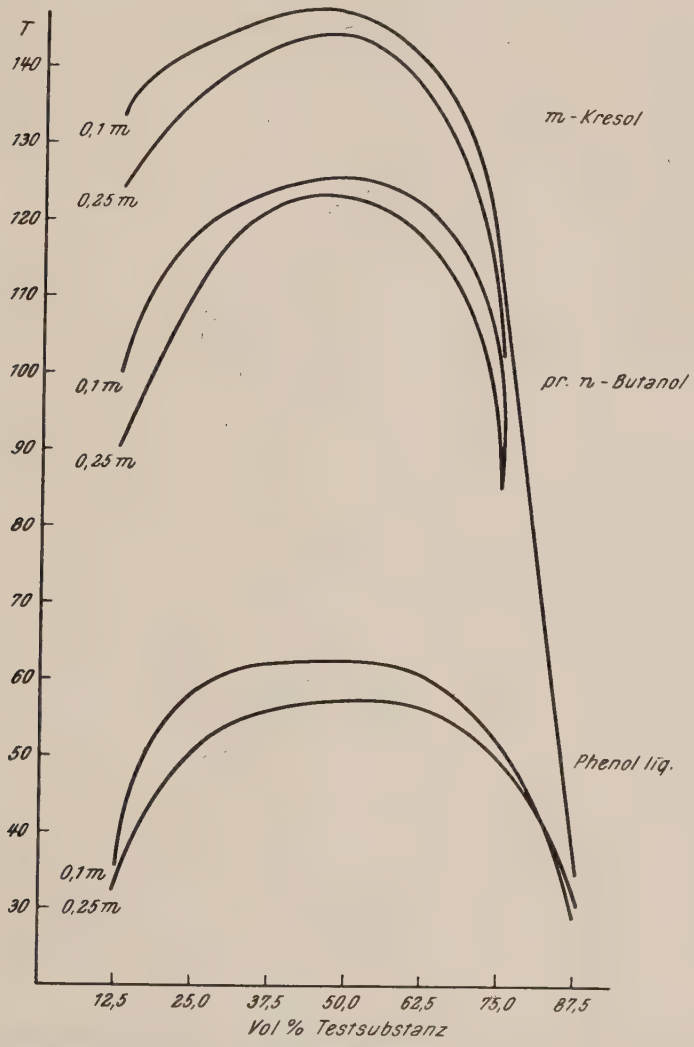


Abb. 2. Mischungslückendiagramme der Monochloressigsäure mit Phenolum lqf., pr. n-Butanol und m-Kresol
Siehe hiezu Tabelle 2

Für die Mikroschnellmethode war es vor allem wichtig zu untersuchen, ob sich Abweichungen der Maxima dieser Kurven, die ja thermodynamisch gesehen Dreistoffsysteme darstellen, von denjenigen Werten ergeben, die

bei der Mikroschnellbestimmung auf dem Kofler-Heiztisch gefunden wurden. Es wurde erwartet, daß sich auch im Falle der Chloressigsäuren Abweichungen ergeben, zumal man bei ternären Systemen nicht von

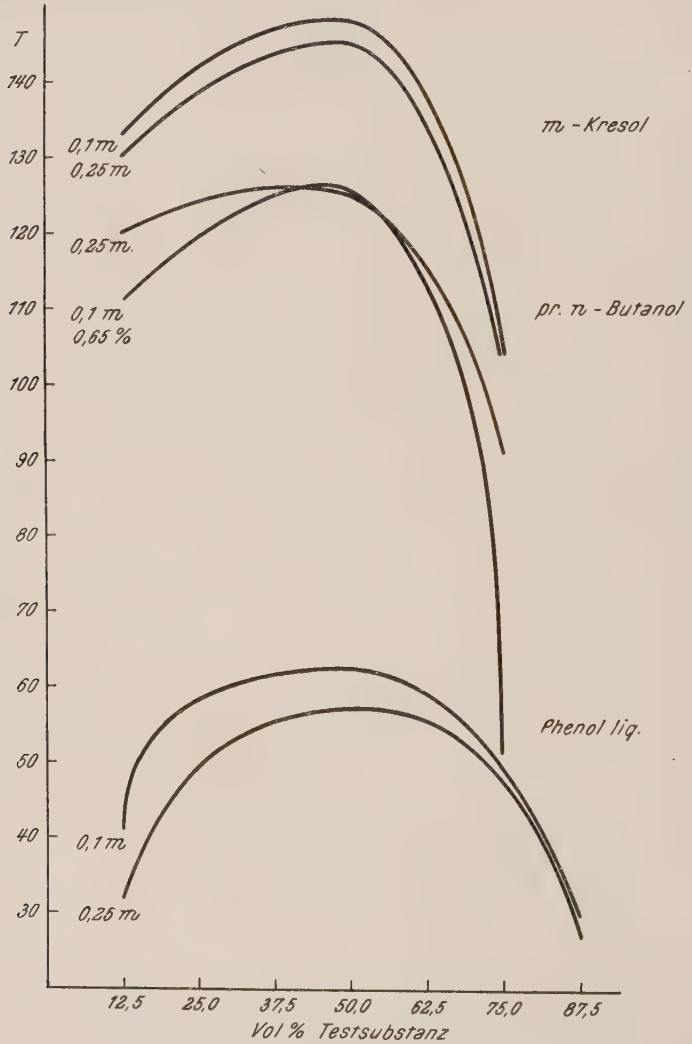


Abb. 3. Mischungslückendiagramme der Dichloressigsäure mit Phenolum lqf., pr. n-Butanol und m-Kresol
Siehe dazu Tabelle 2

vorneherein eine Übereinstimmung dieser Werte voraussetzen darf. Es sei besonders auf das System Oxalsäure—Wasser—prim. n-Butanol verwiesen[5]. Überraschenderweise lieferten alle drei Chloressigsäuren im

untersuchten Konzentrationsbereich stets einen Maximalwert, der mit dem von mir nach *Fischer* gefundenen Mikrowert übereinstimmte.

Die Versuche wurden, um vergleichbare Verhältnisse zu erzielen, mit jeweils 0,1-m und 0,25-m Lösungen der drei Chloressigsäuren vorgenommen. Zur besseren Übersicht seien hier noch die Konzentrationsangaben dieser Lösungen in Gew.-% und Mol-% angeführt. Es entsprechen:

	$CH_2Cl \cdot COOH$	$CHCl_2 \cdot COOH$	$CCl_3 \cdot COOH$
0,1-m	0,936 Gew.-% 0,18 Mol%	1,275 Gew.-% 0,18 Mol%	1,605 Gew.-% 0,18 Mol%
0,25-m	2,34 Gew.-% 0,45 Mol%	3,13 Gew.-% 0,45 Mol%	4,01 Gew.-% 0,45 Mol%

Tabelle 2. Mischungslückendiagramme der untersuchten Systeme für 0,1-m bzw. 0,25-m Lösungen der drei Chloressigsäuren
Als Abszisse ist in den Abbildungen das Volumenverhältnis Säurelösung : Tfl angegeben

Nr.	Vol-% Tfl	MTk (°C) gegen prim. n-Butanol (Abb. 2)		Phenol. liqu. (Abb. 3)		m-Kresol (Abb. 4)	
		0,1-m	0,25-m	0,1-m	0,25-m	0,1-m	0,25-m
		Monochloressigsäure					
1	12,5	98,5	90,0	35,5	33,0	133,0	124,0
2	25,0	119,0	111,0	58,5	50,5	143,0	136,5
3	37,5	123,5	122,0	62,0	56,0	147,0	142,5
4	50,0	126,0	123,5	62,5	57,0	147,5	144,5
5	62,5	117,0	117,5	60,5	56,5	141,0	136,5
6	75,0	86,0	85,5	52,0	50,0	113,0	103,0
7	87,5	—	—	29,5	31,0	35,0	25,0
		Dichloressigsäure					
1	12,5	111,0	120,0	41,0	32,0	133,0	130,0
2	25,0	120,0	124,0	58,0	49,5	142,0	138,0
3	37,5	124,5	124,5	61,0	55,5	146,5	143,0
4	50,0	125,5	125,0	62,0	56,5	148,0	145,0
5	62,5	113,0	115,0	59,0	55,5	137,5	133,0
6	75,0	51,0	91,0	49,0	47,0	104,0	104,0
7	87,5	—	—	30,0	27,0	23,0	—
		Trichloressigsäure					
1	12,5	116,0	128,0	36,0	22,0	144,0	150,0
2	25,0	128,5	136,0	54,0	40,0	149,0	157,0
3	37,5	133,0	140,5	57,0	47,0	153,5	161,0
4	50,0	134,0	143,0	58,0	48,0	156,0	163,0
5	62,5	127,5	137,0	56,5	47,5	142,0	138,0
6	75,0	91,0	90,0	50,0	42,5	109,0	102,0
7	87,5	—	—	26,0	20,0	—	—

Die Mengenverhältnisse der Tfl im jeweiligen Maximalpunkt betragen 16,5 Mol-% prim. n-Butanol und 14,7 Mol-% m-Kresol. Für das Phenolum liquef. kann infolge der wechselnden Zusammensetzung der organischen

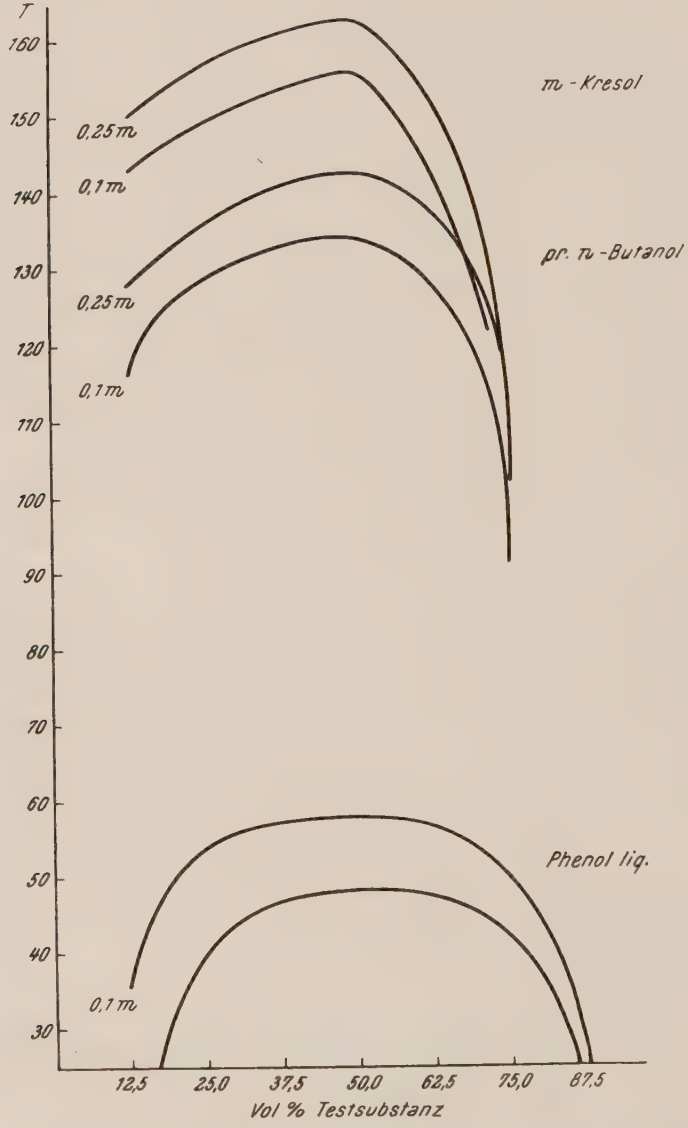


Abb. 4. Mischungslückendiagramme der Trichloressigsäure mit Phenolum lqf., pr. n-Butanol und m-Kresol

Siehe dazu Tabelle 2

Schicht der Gehalt der Chloressigsäuren in Mol-% nicht mit Sicherheit angegeben werden.

Ein Blick auf die Mischungslückenkurven bestätigt die schon bei der Mikroanalyse erhaltenen Ergebnisse vollkommen. Man sieht, daß die MTk beim prim. n-Butanol sowie beim m-Kresol durch steigenden Trichloressigsäuregehalt hinaufgesetzt wird (Abb. 4, oberstes Kurvenpaar). Ferner zeigt sich im Falle der Dichloressigsäure, die gegenüber prim. n-Butanol keine Empfindlichkeit aufweist, daß auch die beiden untersuchten Mischungslückenkurven für 0,1-m und 0,25-m Dichloressigsäure in der Umgebung des Maximalwertes praktisch identisch sind. Je tiefer die Maximaltemperatur in der Reihenfolge: m-Kresol—prim. n-Butanol—Phenol. liquef. liegt, desto flacher verlaufen die Mischungslückenkurven in der Umgebung ihres Maximums. Für die drei Chloressigsäuren stellt sich in der Kapillare stets das Maximum der Mischungslückenkurve als MTk nach *Fischer* ein.

Zusammenfassung

Es wurde eine mikroanalytische Bestimmung der drei Chloressigsäuren ausgearbeitet und durch Ermittlung von Mischungslückendiagrammen in die Zusammenhänge näher eingegangen. Für den angestrebten analytischen Zweck erwies sich Phenol. liquef. als geeignete Testsubstanz, gefolgt von prim. n-Butanol und m-Kresol.

Die Mischungslückendiagramme zeigen für den vorliegenden Fall die Übereinstimmung der beim Mikroversuch nach *Fischer* erhaltenen Temperaturwerte mit den Maxima der zugehörigen Mischungslückenkurve. Auch die Testflüssigkeit m-Kresol liefert für Mengenverhältnisse 50 : 50 im Makroversuch im Rahmen der untersuchten Konzentrationen (0,1-m und 0,25-m) den mikroanalytischen Temperaturwert als Maximum, obwohl die mit dieser Testflüssigkeit aufgenommenen Mischungslückenkurven von allen drei untersuchten Systemen den steilsten Verlauf zeigen.

Summary

A microanalytical method has been worked out for the determination of the three chloroacetic acids. The relationships have been explored in more detail by determining the mixture gap diagrams. Phenol. liquef. was found to be the best test substance for the desired analytical purpose; next came *n*-butanol and *m*-cresol.

The mixture gap diagrams show for the case at hand the agreement of the temperature values obtained in the micro trial after *Fischer* with the maxima of the corresponding mixture gap curve. The test liquid *m*-cresol likewise yields the microanalytical temperature value as maximum for quantity ratios of 50 : 50 in the macro trial within the bounds of the studied concentrations (0.1-*m* and 0.25-*m*), although mixture gap curves taken with this test liquid shows the steepest course of all the three systems studied.

Résumé

On a mis au point un dosage micro-analytique des trois acides chloracétiques, et on l'a encore amélioré par recherche à partir des diagrammes de miscibilité partielle. Pour le but analytique proposé, le phénol liquef. se montre comme étant une substance étalon appropriée, suivi du *n*-butanol primaire et du *m*-crésol.

Les diagrammes de miscibilité partielle montrent dans le cas présent la coïncidence entre les valeurs des températures obtenues par micro-analyse d'après *Fischer* et les maximums correspondants des courbes de mélanges partiels. De même, le *m*-crésol liquide utilisé comme terme de comparaison conduit, pour des rapports 50 : 50, dans les expériences macro, dans le cadre des concentrations mises en œuvre (0,1-*m* et 0,25-*m*), à la valeur de température micro-analytique comme maximum, quoique les courbes de miscibilité partielle précédentes, montrent, pour ce liquide étalon avec les trois systèmes envisagés, la pente la plus accentuée.

Literatur

[1] *R. Fischer* und *Th. Kartnig*, Pharmaz. Zentralhalle **98**, 366 (1959).
[2] *R. Fischer*, *H. Auer* und *E. Pinter*, Pharmaz. Zentralhalle, 1960.
[3] *F. Gölles*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 299.
[4] *J. Timmermans*, Z. physik. Chem. **58**, 207 (1907).
[5] *F. Gölles*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 429.
[6] *F. Gölles*, Mh. Chem., 1960.
[7] *M. Delépine*, Bull. soc. chim. France [4], **45**, 827 (1929).
[8] *R. Fischer* und *J. Horner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 386; *R. Fischer* und *G. Karasek*, Mikrochem. **33**, 316 (1947).
[9] *R. Fischer* und *G. Fischer*, unveröffentlicht.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

The Society for Analytical Chemistry

Annual General Meeting of the Society

The eighty-sixth Annual General Meeting of the Society was held, at the invitation of the Midlands Section, at the Queen's Hotel, Birmingham, at 4.30 p. m. on Wednesday, March 2nd, 1960, with the President, Mr. *R. C. Chirnside*, F. R. I. C., in the Chair. The Financial Statement and the Report of the Council for the past year were submitted and approved, and the Auditors were appointed.

Summary of Annual Report

The past year has seen steady progress in the many activities of the Society. The Sections and Groups have been active and a record number of meetings and joint meetings (51) has been held. The eight meetings of the Society also were varied and well attended. Membership has risen by 24 to a record total of 1941.

The Society's current programme reflects the extent to which it has attempted to cover modern analytical methods and a wide variety of subjects. The scope of analysis is undoubtedly changing. Much true analysis, particularly in the physical branches, is being performed by non-members of the Society, and with this in mind the programmes are being designed to attract to the Society analysts with as wide interests as possible. The present session contains joint meetings with the Pharmaceutical Society, with the Oils and Fats Group of the Society of Chemical Industry, with the Fertiliser Society, and with the Fine Chemicals Group of the Society of Chemical Industry. The Society will also be holding Joint Symposia with the Institute of Metals and the Iron and Steel Institute in May, and with the Gas Chromatography Discussion Group in June.

The Midlands Section has a very full programme and a Joint Symposium on "Food Analysis" with the Society was held in February at Birmingham. The Scottish Section has held an increased number of meetings, one of particular interest being held jointly with the Polarographic Society, in Belfast. The North of England Section, the Western Section and the Society's three Groups are also very active.

The Analytical Methods Committee has been extending its work and the reports on Lonchocarpus, Rauwolfia and Capsaicin, jointly with the Pharmaceutical Society, formed the basis for a scientific meeting in November. A part time Publications Secretary has been appointed to deal with special publications outside the general scope of Committee and Panel Reports.

For the second year in succession the Honorary Treasurer has reported an excess of income over expenditure, and the overall picture of the accounts justifies confidence in the Society's future financial prospects.

The *Analyst* and *Analytical Abstracts* continue to increase both in circulation and size, the latter to a record of 5073 abstracts.

Election of Officers

The following Officers and Members of Council were elected for the forth-coming year. *President:* R. C. Chirnside; *Past Presidents serving on the Council:* J. H. Hamence, D. W. Kent-Jones, J. R. Nicholls, and K. A. Williams; *Vice-Presidents:* D. C. Garratt, Magnus A. Pyke and J. G. Sherratt; *Honorary Treasurer:* A. J. Amos; *Honorary Secretary:* R. E. Stuckey; *Honorary Assistant Secretaries:* L. Brealey (Programmes Secretary) and S. A. Price; *Other Members of Council:* N. L. Allport, D. M. W. Anderson, B. Bagshawe, E. Bishop, H. E. Brookes, C. H. R. Gentry, E. Q. Laws, W. M. Lewis, R. F. Milton, F. C. J. Poulton, C. Whalley and J. T. Yardley.

Ex-Officio Members: J. R. Edisbury (Chairman of the North of England Section), A. N. Harrow (Chairman of the Scottish Section), G. V. James (Chairman of the Western Section), S. H. Jenkins (Chairman of the Midlands Section), F. Holmes (Chairman of the Microchemistry Group), G. W. C. Milner (Chairman of the Physical Methods Group) and J. I. M. Jones (Chairman of the Biological Methods Group).

Bernard Dyer Memorial Lecture

The Annual General Meeting was followed immediately by the Sixth Bernard Dyer Memorial Lecture given by Professor *A. C. Frazer*, M. B., B. S., Ph. D., D. Sc., F. R. C. P., M. D., Professor of Medical Biochemistry and Pharmacology in the University of Birmingham, entitled:

Chemical Analysis and Medical Progress

Professor *Frazer* spoke first of Bernard Dyer's devotion to the cause of making analytical chemistry an effective tool in an applied field. It seemed appropriate to devote this lecture to the application of chemical analysis in another vast field—Medicine. He dealt with some problems he and his colleagues had studied over a number of years on patients with defective absorption from the small intestine.

One symptom of this was steatorrhea—the passage of fatty stools. As a general index the long-chain fatty acids in the stools were determined, first by iodine values and melting points, later by vapour-phase chromatography. This showed a remarkably high stearic acid content, proportionately much higher than in any known natural fat. The use of fats labelled with isotopic carbon or radioactive halogens to study the source of the long-chain fatty acids indicated that most of the patients had a defect of long-chain fatty acid absorption from their diets. But in certain patients with tropical sprue, the increase in faecal fat appeared to depend on the intestinal flora, and administering antibacterial agents caused a dramatic and permanent reduction.

Even with the development of more effective methods, chemical studies alone were not sufficient, and biological factors had to be studied. When the extra fat was shown to be derived from the diet, the cause of the defective absorption had to be sought. The intestinal lumen was to be studied by intubation absorption rates were determined and radiographic investigations

and biopsies were carried out. Such studies had shown some cases to be due to faulty emulsification of the fat in the intestinal lumen, but in others the small intestine functioned abnormally because of secondary water and electrolyte imbalance. Sodium and potassium could be determined rapidly by flame photometry, and replacement therapy could be life-saving. In steatorrhea, calcium, iron and magnesium also were important, and the recent extension of flame photometry to calcium and magnesium was expected to produce further information.

When these secondary complications had been corrected, it was possible to study the basic absorptive defect. Professor *Frazer* discussed one such study, namely of gluten-induced enteropathy. An observation during a wheat famine in Holland that coeliac children alone of a group of patients began to look better led to the discovery that wheat gluten was the basic cause of coeliac disease in children and steatorrhea in adults. This was not due to any treatment of the flour, as completely untreated flour, or gluten made from it, had the same effect as flour treated or even over-treated with chlorine dioxide or other oxidising agents. Peptic/tryptic hydrolysis of the gluten autoclaving the hydrolysate and subsequent ultrafiltration did not reduce the activity, showing the deleterious agent to be a relatively small, heat-stable molecule. Normally enzymes in the intestinal mucosa rendered the deleterious agent harmless; these appeared to be deficient in patients with gluten-induced enteropathy, although this had not been directly proved.

These problems illustrated the vital part played by chemical analysis in differential diagnosis, therapeutic control and the investigation of pathogenesis. Special points were, first, the value of easier and speedy methods of analysis—with a deteriorating patient one could not wait for results, and serial studies were virtually impossible by slow methods. Secondly, precise methods enabling problems to be studied at the molecular level, such as vapour-phase chromatography, were important. Thirdly, direct rather than indirect investigations were wisest. Fourthly, close integration between biologists and chemists was needed, the patient's doctor choosing the appropriate study. Fifthly, links with other related fields were needed, as in the research on food and on gluten fractions. Such help brought the study to the point where chemical analysis could be applied.

In conclusion, Professor *Frazer* said that the full use of the latest developments in chemical analysis in medicine required more recruits from both chemical and biological fields. Chemists must acquire understanding of the biological issues, and biologists (including doctors) must know enough chemistry, to work in close association. Such groups were altogether too few. There was a need to reorganise the education of medical students in chemistry and biochemistry, and to provide opportunities for chemists, biologists and medical graduates to pursue courses planned to ensure closer integration.

At the conclusion of the meeting, the President presented the Bernard Dyer Memorial Medal to Professor *Frazer*.

The meeting was followed by an informal dinner at the Queen's Hotel, Birmingham.

Annual General Meeting of the Midlands Section

The fifth Annual General Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, March 23rd, 1960, in the Nottingham and District Technical College, Burton Street, Nottingham.

The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *S. H. Jenkins*, F. R. I. C., F. Inst. S. P.

The following were elected Officers of the Section for the forthcoming year:

Chairman: Dr. *S. H. Jenkins.*

Vice-Chairman: Dr. *H. C. Smith.*

Hon. Secretary: Mr. *G. W. Cherry,* 48 George Frederick Road, Sutton Coldfield, Warwickshire.

Hon. Treasurer: Mr. *F. C. J. Poulton.*

Hon. Assistant Secretary: Mr. *R. Adkins.*

Ordinary Meeting of the Scottish Section

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. on Friday, March 25th, 1960, at the Royal Society of Edinburgh, 22 George Street, Edinburgh, 2. The Chair was taken by Dr. *Magnus A. Pyke*, F. R. I. C., F. R. S. E., Vice-President of the Society.

The following paper was presented and discussed:

"The Control of Quality in Synthetic Foodstuff Colours", by *H. E. Stagg*, B. Sc., F. R. I. C. (Chief Analyst, Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Div., Blackley, Manchester).

Legislation to control the nature and quality of the synthetic dyes which may be used for colouring foodstuffs is being established in many countries. This lecture dealt with the development of such legislation in the United Kingdom, and with its relation to that of the United States and other countries; the work of the British Standards Institution Committee entrusted with the task of establishing specifications and methods of analysis for the manufacture of colours was described, and the significance of this legislation to food and colour manufacturers and some problems attending its enforcement were discussed.

Ordinary Meeting of the Physical Methods Group

The 70th Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6 p. m. on Tuesday, April 5th, 1960, at the Northern Polytechnic, Holloway Road, London, N. 7. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Dr. *G. W. C. Milner,* F. R. I. C., A. Inst. P.

The subject of the meeting was "Automatic Analytical Instrumentation" and the following pieces of equipment were described and demonstrated:

"Auto Analyzer", by *A. L. J. Buckle,* M. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (Technicon Instruments Company Ltd.).

"E. I. L. Model 24 Automatic Titrimeter", by *G. Mattock,* B. Sc., A. R. I. C. (Electronic Instruments Ltd.).

"D. C. L. Null Balance Magnetic Oxygen Analyser", by *C. W. Munday,* B. Sc., A. R. I. C. (The Distillers Company Ltd.).

"Mervyn-CERL Automatic Sulphur Dioxide Recorder", by Mrs. *M. W. Redfearn* (Central Electricity Research Laboratories).

Summaries

"Auto Analyzer"

The Auto Analyzer is a completely automatic system which records the level of concentration of a given component in the test solution against a

known concentration of that component in a standard control solution. No gravimetric or volumetric measurement is involved but there is a continuous plotting of ratios (the concentration of the sought material in the unknown against its known concentration ratio in the standard control). For this reason it is never necessary to bring a reaction to completion. The complete system may employ colorimetry, conductance, p_H, flame spectrometry or the use of temperature sensitive elements as criteria of concentration. The Auto Analyzer system consists of a number of units or modules each of which performs one of the various basic functions into which any chemical analytical procedure can be broken down. There are modules for sampling, metering, heating and cooling, digestion, separation, mixing, solvent extraction, end-point measurement and recording and so on. The Auto Analyzer can be used sequentially to perform analyses on large numbers of samples–it can handle analyses at speeds up to sixty samples per hour–or it can be used continuously to monitor process streams and even to control them and the process they serve.

"E. I. L. Model 24 Automatic Titrimeter"

This titrimeter consists of a control unit and a head unit, the former controlling the addition of titrant by the latter. The control unit consists essentially of a p_H meter amplifier (it may in fact be used as a p_H meter) plus a relay system governing opening and closing of circuits in the volumetric head unit; the necessary signals are derived from a pair of potentiometric electrodes (e. g. glass or platinum electrode + reference electrode), the e. m. f. from which is fed to the amplifier for eventual operation of the relays.

The head unit incorporates the burette and solenoid-operated all-glass tap, together with a stirrer motor and the electrodes. In the rest position, the tap is closed by a glass-enclosed soft iron slug. When the titration commences a field from one coil of the solenoid lifts the slug clear, at the same time lifting an upper capillary, so as to permit free flow of titrant into the sample. Completion of the titration is effected at a preset p_H or millivolts signal from the electrodes corresponding to the titration endpoint. At a pre-set number of millivolts before this endpoint the first solenoid coil is de-energised, and a second energised. This causes the slug to drop slightly–not to close the tap but to permit flow control now by the capillarly only. The object of this procedure is to reduce the rate of titrant addition just before the endpoint to prevent overshoot. At the endpoint e. m. f. this second coil is de-energised, and the slug drops to its rest position thereby stopping titrant flow. The burette reading is then the titre value.

The provision of two head units enables an operator to set up one titration while another is being performed automatically, thus permitting continuous application. Any type of potentiometric titration may be performed, including acid-base, redox, precipitation and complexforming. The demonstration illustrated the potentiometric titration of metal ions by EDTA–particularly the determination of water hardness.

"D. C. L. Null Balance Magnetic Oxygen Analyser"

The physical property of oxygen that distinguishes it from other common gases is its paramagnetism. This was discovered by *Michael Faraday*, who in 1851 demonstrated that a hollow glass sphere at the end of a horizontal rod supported by silk fibres was attracted to a magnet when filled with oxygen.

In practical oxygen analysers based on this experiment, the convenience and sensitivity of Faraday's arrangement are increased by having a sphere

at both ends of a bar forming a "dumb-bell" which is sealed, the gas under test surrounding it. The dumb-bell is suspended at its centre and biased so that the diamagnetic spheres are repelled to an equilibrium position on opposite sides of a permanent magnetic field most intense at its centre. When the oxygen content of the surrounding gas changes the equilibrium position of the dumb-bell changes also, and this movement is detected by a light beam deflected across a double photocell by a mirror on the dumb-bell.

The D. C. L. Null Balance Magnetic Oxygen Analyser has been evolved as a result of research to attain the greatest refinement of this type of instrument. The analysis cell has been designed to give high sensitivity to oxygen changes, combined with extreme robustness, rapid response, and minimal flow and level-sensitivity. A novel feedback circuit ensures strictly linear indication on each range and minimum electronic drift effects.

The application of the instrument in the chemical industry was also briefly described.

"Mervyn-CERL Automatic Sulphur Dioxide Recorder"

The Mervyn-CERL Automatic Sulphur Dioxide Recorder was developed initially at the Central Electricity Research Laboratories for monitoring the concentration of sulphur dioxide in the atmosphere. The instrument is intended for long periods of continuous operation at a fixed site and is sensitive to 1 part of sulphur dioxide in 100 million parts of air over the range 0 to 50 p. p. h. m. The range can be extended by simple adjustment.

The sulphur dioxide in the air is absorbed by a hydrogen peroxide reagent in a continuous counter current absorption column. This results in the formation of sulphuric acid in the reagent solution and the increase in conductivity of the latter is measured and recorded on the chart. The recorded sulphur dioxide concentration depends on the ratio of flow of air to flow of reagent in the absorption column and the temperature at which the conductivity measurements are made. To check that the instrument works properly when unattended these three variables are monitored continuously but to avoid the expense of a multi-pen chart recorder switching arrangements were designed so that characteristic marking lines appeared on the chart of the one-pen recorder.

The Mervyn-CERL instrument is now being used for atmospheric pollution work in many parts of the world.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, April 6th, 1960, in the Meeting Room of The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The Chair was taken by Dr. *D. C. Garratt*, F. R. I. C., Vice-President.

The following papers were presented and discussed:

"A Combined Gravimetric and Photometric Procedure for the Determination of Silica in Silicate Rocks and Minerals", by *P. G. Jeffery*, M. Sc., Ph. D., D. I. C., A. R. C. S., F. R. I. C. (Warren Spring Laboratory, Stevenage), and *A. D. Wilson*, B. Sc. (Laboratory of the Government Chemist, Exhibition Road, S. W. 7).

A new method for the determination of silica in rocks and minerals was described, in which the bulk of the silica is removed by evaporation with hydrochloric acid and volatilisation with hydrofluoric acid and the remaining

traces are determined in the filtrate by a photometric molybdenum blue method. Interference by minor amounts of iron does not occur at the wavelength chosen for the photometric measurement. When present in the amounts usually encountered in silicate rocks, neither titanium nor phosphorus interferes with determination. The photometric determination, however, cannot be made if either of these elements is present in quantity. Modified procedures were described in which cations are removed from the solution prior to the colour formation.

"The Estimation of Trimethylene Glycol in Glycerol by Gas Chromatography", by *J. Clifford*, B. Sc., M. A. (Research Department, Unilever Ltd., Port Sunlight, Cheshire).

A method has been devoloped for the direct estimation of trimethylene glycol (1–3 propane diol) in glycerol by gas chromatography.

The glycerol sample is diluted with ethanol and a small portion chromatographed at 120° C. A polyester resin stationary phase is used. Peaks are obtained for trimethylene glycol and glycerol and the trimethylene glycol content of the sample estimated from peak area measurements. The method was described with reference to the Pye Argon chromatograph but can be modified for use with other gas chromatographic instruments. It can be used for mixtures containing as little as 0.1 per cent of trimethylene glycol and is not subject to interference by impurities usually present in crude glycerol. The time taken for each analysis is about 30 minutes, once the apparatus has been set up.

With a Pye Argon chromatograph an accuracy of $\pm$ 10 per cent of the trimethylene glycol content is obtained by calibration of the apparatus with known mixtures.

"Direct Colorimetric Determination of Trace Chloride", by *T. Nash*, M. A., B. Sc., A. R. I. C. (Medical Research Council, Dunn Laboratories, St. Bartholomew's Hospital, E. C. 1).

Near p_H 3.4, the spectrum of dilute aqueous dibromofluorescein is altered by nascent silver chloride, below and up to the point of visible turbidity. This change is made the basis of a method for determining chloride in fairly "clean" solutions containing up to 5 p. p. m.

A possible mechanism was discussed in relation to the state of solution of fluorescein and its derivatives under different conditions.

Ordinary Meeting of the North of England Section

A Demonstration and Ordinary Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry, was held on Friday and Saturday, 8th and 9th April, 1960, at the Nuclear Chemical Laboratories, Liverpool College of Technology, 2 Blackburne Place, Liverpool. The Chair was taken at both meetings by the Chairman of the Section, Dr. *J. R. Edisbury*.

At 7 p. m. on 8th April, an introductory lecture to the exhibition and demonstration on radiochemical methods was given by *J. W. Lucas*, B. Sc., F. R. I. C. An Ordinary Meeting was held at 2.15 p. m. on 9th April, when the following paper was presented and discussed: "The Application of Isotopes to Analysis", by *D. Gibbons*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C.

Summary of Introductory Lecture to the Exhibition and Demonstrations

Types of Instruments for radiation counting and detection were reviewed and items of equipment in the exhibition were described.

An analysis of the nature of radiation hazards and a statement of the basic principles of laboratory design for protection were also included. It was shown that excessive caution and exaggerated ideas of the cost of equipment have unjustifiably hindered the application of radiochemical methods in the laboratory.

The exhibition of items of equipment by leading manufacturers took place in the Nuclear Chemical Laboratories, Liverpool. How conventional laboratories may readily be adapted for radiochemical work was also demonstrated.

Ordinary Meeting of the Biological Methods Group

An Ordinary Meeting of the Biological Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, April 13th, 1960, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Dr. *J. I. M. Jones*, F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"The Assay of Gonadotropins in Body Fluids", by *J. A. Loraine*, M. D., Ch. B., M. R. C. P.

The Assay method of *Loraine* and *Brown* (1959) has been used to study the gonadotropin excretion in normally menstruating women and in patients with mammary carcinoma. In women during the cycle it has been found that the gonadotropin peak at mid-cycle does not precede the oestrogen peak but either coincides with it or follows it by periods up to 72 hours. The progestational compound 17/α-ethinyl-19-nortestosterone acetate can inhibit ovulation as judged by oestrogen and pregnanediol excretion, without affecting the output of urinary gonadotropins.

In patients with recurrent and metastatic mammary carcinoma treated by bilateral adrenalectomy and oöphorectomy the pattern of gonadotropin excretion following the operation is related to the course of the disease. In patients responding well to this form of therapy the gonadotropin excretion generally remains high or tends to rise, while in patients failing to show a response readings remain low or tend to fall.

The method of *Apostolakis* (1959) has been used to estimate the concentration of gonadotropins in human plasma. Studies are reported in normal postmenopausal women, in hospitalised postmenopausal subjects and in premenopausal women. Preliminary results were also given of the renal clearance of pituitary gonadotropins in health and disease.

"Insulin Assay in Plasma by the Rat Diaphragm Method", by *P. H. Wright*, M. Sc., M. B., Ch. B.

The isolated rat diaphragm has been used to estimate insulin-like activity in plasma of normal subjects and patients with various endocrine disorders. The assay procedure is not very accurate nor precise but results obtained so far have proved useful and have suggested possible fields of research.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, April 26th, 1960, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham, 3. The Chair was taken by the Hon. Assistent Secretary, Mr. *R. Adkins*, B. Sc.

The following paper was presented and discussed:

"The Analytical Chemistry of Titanium and Zirconium" by *W. T. Elwell*, F. R. I. C., and *D. F. Wood*, B. Sc., A. R. I. C. (I. C. I. Ltd., Metals Division, Witton, Birmingham.)

The paper outlined the analytical chemistry of these two metals and made special reference to information published in recent reviews on the same subject. The authors dealt with analytical procedures covering the determination of micro and macro amounts of the respective elements and made reference to methods of obtaining solution of typical samples. Brief reference only was made to the analysis of both titanium and zirconium and their corresponding alloys.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. on Friday, April 29th, 1960, at the Central Hotel, Glasgow, C. 1. The Chair was taken by the Vice-Chairman of the Section, Mr. *A. F. Williams*, B. Sc., F. R. I. C.

The following paper was presented and discussed:

"Chemical Services on British Railways" by *G. H. Wyatt*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (Area Chemist, British Transport Commission [British Railways Division], Research Department, Area Chemical Laboratory, The Avenue, Muswell Hill, London, N. 10).

"Chemical Services" constitutes one of the two parts into which British Railways Research Department is divided. It includes five specialist sections dealing with Building Materials, Corrosion, Infestation, Protective Coatings and Textiles, as well as nine Area Chemical Laboratories responsible for all general chemical work arising in the geographical areas in which they are situated.

The work of Chemical Services, reviewed in this paper, covers a very wide field, including both routine testing and investigations. Whilst it is mainly derived from British Railways, the laboratories also act as consultants to the Docks and Waterways, British Road Services and Hotels, and Catering Services of the British Transport Commission.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Thursday, May 12th, 1960, in the Gas Showrooms, Nottingham. The Chair was taken by Mr. *W. H. Stephenson*, F. P. S., D. B. A., F. R. I. C.

The following paper was presented and discussed:

"The Application of Gas-Liquid Chromatography to the Analysis of Essential Oils." By *D. Holness* (Proprietary Perfumes Ltd.).

The applications of Gas-Liquid Chromatography to the improvement of analytical techniques are of two kinds — the direct and the indirect.

Most methods of analysis of essential oils are performed on the oil as a whole, and results are rarely specific as to any single component. Using G. L. C., it is possible to separate a selected component, whose amount may then be measured independently of the rest. Examples of direct analysis by G. L. C. were given, and difficulties were indicated.

Indirectly, G. L. C. can usefully be applied to study reactions occurring when chemical methods of analysis are applied to essential oils. The details

of such reactions are not always well understood, and G. L. C. studies can show the limitations of the method and perhaps lead to improvements. The indirect use of G. L. C. was illustrated by some recent results obtained in a re-investigation of the "Hot Formylation" method of determining citronellol in the presence of geraniol.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the North of England Section and Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry together with the University of Hull Chemical Society was held at 6 p. m. on Friday, May 13th, 1960, in the Department of Chemistry, The University, Hull. The North of England Section and the Microchemistry Group were welcomed by *B. McEnaney*, B. Sc., and the Chair was then taken by *F. Holmes*, B. Sc., F. R. I. C., Chairman of the Microchemistry Group.

The subject of the meeting was "Corrosion" and the following papers were presented and discussed:

"High-Temperature Oxidation of Metals", by *S. J. Gregg*, D. Sc., F. R. I. C., A. R. C. S. (Department of Chemistry, The University, Exeter).

When a piece of sheet metal was exposed to oxygen at room temperature it became covered with a "tarnish film" a few tens of A. U. thick. At temperatures obove a temperature T_c which is probably characteristic of the metal, the tarnish film thickened further, and with some metals (e. g. Al) became a "thin film" usually some thousands of A thick, which almost ceased to thicken further; other metals (e. g. Mg) oxidise to completion probably because the thin oxide film cracks and so permits the ready passage of gaseous oxygen.

The mechanism of film thickening involved in most cases the diffusion of metal ions from the metal phase through the film of oxide to meet gaseous oxygen on the "outside" of the layer. In alloys the relative rates of diffusion of the different metal ions across the oxide layer may be very different so that the proportions of the metals in the oxide scale may be considerably different from those in the metal itself. The analysis of the small quantities of oxide scale, required in an investigation of this effect, raised interesting problems.

Some results for the oxidation of Mg, Al, Be, Ca and some alloys were briefly reviewed.

"X-Ray Studies of Some Metal Oxidation and Corrosion Problems", by *H. P. Rooksby*, B. Sc., F. Inst. P. (Research Laboratories of the General Electric Co. Ltd., Wembley).

X-ray analysis can provide useful information about the nature of oxidation and corrosion processes in metals. The technique is versatile and is capable of examining minute fragments of corrosion substance in situ on a given specimen. To suppliment direct examination foreign constituents of metal specimens can often be successfully separated by treatment with bromine/methanol solution. Oxides, nitrides, sulphides, and carbides, which may play a significant part in the corrosion process, remain as insoluble residues; since only minute amounts are required for X-ray investigation, the constituents at several different levels beneath the exposed surface of a specimen may be examined.

In the corrosion of iron and steel in moist atmospheres hydrated oxides are commonly formed, but in some circumstances the spinel-type oxide,

magnetite, was produced. This iron oxide was responsible for the seizure of a control piston in a turbogenerator at Uskmouth power station. The successful application of alloys of the nickel-chromium type to electric heating depends upon the formation of a protective scale of chromium oxide. X-ray work drew attention to the damage to this film which may occur through precipitation of carbide or nitride or contamination by sulphide. Some interesting problems have arisen during investigations of beryllium; it has been possible to demonstrate a notable difference between the oxide film on beryllium in powder form and the oxide normally occurring in solid metal pieces.

A vote of thanks to the speakers, and to the Department of Chemistry of the University, Hull, was proposed by *J. R. Edisbury*, D. Sc., Ph. D., Chairman of the North of England Section.

The twelfth Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy

will be held at the Penn-Sheraton Hotel in Pittsburgh, Pennsylvania, U. S. A., from February 27 through March 3, 1961. About 150 papers will be presented on all phases of analytical chemistry and spectroscopy. A symposium entitled "New Frontiers in Optics and Spectroscopy" will be sponsored jointly by the Pittsburgh Conference and the Optical Society of America.

Original papers are invited on all phases of analytical chemistry, spectroscopy, and nucleonics applied to analysis. The final date for receipt of abstracts is October 15, 1960. Two abstracts should be submitted in triplicate. The first abstract should be limited to 150 words to be printed in the program. The second abstract should be of approximately 500 words to help the Program Committee evaluate and classify the paper. A letter sent with the abstracts should list the names of authors, laboratory in which the work was done, and the current addresses of the authors. All correspondence should be addressed to:

Dr. *William F. Harris*, Program Chairman, Research-Laboratories, Westinghouse Electric Corporation, Pittsburgh 35, Pennsylvania, U. S. A.

In addition to the program of technical papers, there will be an exhibition of the newest instrumentation for analysis. More than seventy-five companies will display instruments, chemicals, and equipment.

Société de Chimie Industrielle

Groupe de la Chimie Analytique

Séance du Jeudi 10 Mars 1960

La séance est ouverte à 17 h 40, sous la présidence de notre Vice-Président Monsieur *Louis Roger*. Ce dernier a le plaisir d'annoncer que M. *Roger Levy*, membre de notre Société et Chef de la Section Micro-Analyse du Laboratoire Municipal de Paris a été nommé Chevalier de la Légion d'Honneur. M. *L. Roger* l'en félicite vivement au nom de la Société de Chimie Industrielle.

Le premier exposé est relatif à la «*Présentation d'un titrimètre haute-fréquence*» par Mlle *S. Courtecuisse* et *M. R. Morpain*, Ingénieurs à l'Institut National de Recherche Chimique Appliquée. La description et l'emploi de cet appareil ont fait l'objet d'un article dans «Chimie Analytique», n° 7, Juillet 1959, pp. 290–295. C'est un appareil pour le dosage volumétrique utilisant les propriétés des champs haute-fréquence. Il permet des dosages

en milieu aqueux (acidimétrie, argentimétrie, dosage ion SO_4^{--}) et en milieu non aqueux (dosages de l'acétate de potassium par l'acide perchlorique, dosage du phtalate de potassium par l'acide perchlorique). La méthode est surtout destinée à être utilisée en milieux dilués.

Discussion: Précision de la méthode: l'erreur relative est de 0,7 à 1% pour des dosages de chlorures ou de sulfates en solutions $N/100$. La durée d'une opération est la même que pour un dosage volumétrique ordinaire. Le volume minimum de liquide à utiliser est de 40 ml et celui de la solution titrante 15 ml; néammoins il y a peut-être possibilité d'envisager la construction de microcellules.

La seconde partie de la séance est consacrée à M. *V. Kuhn*, Ingénieur E. S. P. C. I. du Laboratoire d'Etudes du Centre Technique des Industries de la Fonderie, qui parle de l'«*Emploi du noir bleu au chrome pour le dosage complexométrique de la somme magnésium + calcium et pour le dosage spectrophotométrique du magnésium*»; travail fait avec la collaboration de Melle *D. Berger*.

Le noir bleu au chrome BF (index 201 de la Compagnie Française des Matières Colorantes) est particulièrement intéressant par le fait qu'il donne des virages plus nets que le noir ériochrome (index 202). Il se présente le plus souvent sous forme de sel de sodium. On l'utilise à p_H 11. La suppression parfaite de l'interférence de l'aluminium permet le dosage du magnésium dans les alliages d'aluminium. Calcium, plomb, baryum et strontium sont dosés intégralement en même temps que le magnésium; le calcium ne réagissant pas vraiment sur le colorant n'est dosé qu'en présence de magnésium. On élimine facilement par le cyanure l'interférence de cuivre, nickel, zinc et cobalt. On a déterminé les teneurs maxima à ne pas dépasser pour doser 0,5 à 1 mg de magnésium en présence de 125 à 250 mg d'aluminium pour les éléments suivants: Cr, V, Mo, Sn, Zn, Bi, Ti et silicate, Mn et Fe. Ces limitations conduisent à travailler sur des prises d'essai faibles: 125 mg d'alliage d'aluminium. Les applications ont été faites aussi au dosage du magnésium dans les alliages Zn-Al et aux laitiers.

La spectrophotométrie ne présente pas de difficultés particulières. Les courbes d'étalonnage ont une faible courbure dans la zone 0—80 μg de magnésium. Pour éliminer l'interférence du calcium is suffit de faire un étalonnage contenant du calcium. On opère à p_H 11 grâce à un tampon à la diéthylamine. On introduit l'échantillon dans le tampon comme dans la titration.

Discussion: Les précautions à prendre pour un dosage de magnésium en présence de Ti et Fer (laitiers Fer, Mn et chaux): diminuer la prise d'essai pour les laitiers basiques, l'extraction étant préférable pour les laitiers acides.

La séance est levée à 18 h 45.

Séance du Jeudi 7 Avril 1960

M. *Clément Duval*, Président du Groupe de la Chimie Analytique, ouvre la séance à 17 h 40.

Mme *Micheline Viltange*, attachée de recherches au C. N. R. S., expose une partie de son travail de thèse effectuée sous la direction de M. *C. Duval*, sur le «*Dosage du casbonate dans le peroxyde de sodium et applications*».

Le dosage simple et rapide du carbonate, inspiré de la méthode de Pregl pour le microdosage du carbone dans les substances organiques, permet d'étudier la carbonatation du peroxyde de sodium au cours de son chauffage. La teneur de celui-ci en carbonate peut varier dans les conditions opératoires

observées, de quelques dizièmes de pour cent à une dizaine de pour cent. En corréloration avec la thermogravimétrie, on peut déterminer la composition du peroxyde de sodium, à différente températures, en peroxyde vrai, oxyde de sodium et eau. Le rôle actif important du carbonate est illustré par l'étude de la réaction du peroxyde de sodium avec l'anhydride molybdique.

A l'occasion du centenaire 1860—1960, Mlle *Mireille Harmelin*, attachée de recherches au C. N. R. S., rappelle «*Les Grandes Découvertes de Chimie Analytique en 1860*». La célèbre méthode d'analyse spectrale de *G. Kirchhoff* et *R. Bunsen* occupe la place d'honneur parmi les nombreuses publications de l'année 1860. Le traité de *Fresenius* sur l'analyse chimique qualitative parut pour la première fois cette même année. Enfin le premier congrès international de chimie se tint les 3, 4 et 5 Septembre 1860 à Karlsruhe en présence des plus illustres savants de l'époque.

Le texte intégral de ces deux conférences paraîtra dans un prochain numéro de «Chimie Analytique».

La séance est levée à 18 h 50.

Séance du Jeudi 12 Mai 1960

La séance est ouverte à 17 h 50 sous la présidence de M. *A. Portevin*, membre de l'Institut.

Mlle *M. Harmelin*, secrétaire du groupe, annonce l'entrée d'un nouveau membre: M. *Guy Delarue*, 13 Allée des Géraniums à Massy (S et O), Ingénieur E. S. P. C., présenté par MM. *Jean Lecomte* et *Gaston Charlot*. Comme chacun le sait déjà sans doute, M. *Jean Lecomte* a reçu des mains de M. le Président *Portevin*, son épée d'Académicien dans les grands salons de la Sorbonne le Samedi 30 Avril dernier. Cette épée, dont on fait circuler les photographies face et revers, ciselée or et argent par M. *Raymond Joly*, premier grand prix de Rome, est entièrement symbolique. Les discours furent prononcés par M. *Jean Coulomb*, directeur du C. N. R. S. qui retraça la carrière scientifique de M. *Jean Lecomte*, M. *Louis D'Or*, qui parla au nom des savants étrangers, M. *Maurice Parodi*, au nom des anciens élèves et M. *Clément Duval* qui décrivit l'épée.

Deux mémoires ont été reçus à la date indiquée, pour le prix annuel de Chimie Analytique, l'un, de M. *Pierre Blanquet* intitulé: «Dosage du Vanadium dans les minerais de manganèse», l'autre de M. *Guy Delarue*: «Propriétés chimiques dans l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fondu». Le conseil est convoqué pour le Lundi 23 Mai afin d'examiner ces mémoires et d'en faire des rapports. Le vote aura lieu le Mercredi 8 Juin à 17 h. Ce même jour, à 17 h 30, aura lieu l'assemblée générale annuelle du groupe de la Chimie Analytique suivie d'une conférence plénière donnée par le Professeur *Fernand Burriel-Martí*, de l'Université de Madrid sur le sujet: «Progrès et limitations de la photométrie de flamme». La Société des Amis de la Maison de la Chimie offrira ensuite un cocktail aux membres présents.

Le Président *A. Portevin* donne la parole à M. *Clément Duval*, président du Groupe de la Chimie Analytique, qui fait un entretien historique à l'occasion du centenaire de la naissance d'*Emich*, intitulé: «*A l'aube de la microanalyse*». M. *Clément Duval* rappelle un certain nombre de découvertes, notamment des 17e et 18e siècles ayant conduit à des tests microchimiques encore utilisés de nos jours. Les travaux antérieurs à *Emich* sont relatifs à l'analyse qualitative, à la recherche des traces, aux réactions à la touche *(Pline le Jeune, Descroizilles, Bergman, Boyle, Boerhaave, Neuman, Black, Cassius, Scheele, Chaptal, Pilâtre du Rozier)* aux essais pyrognostiques *(Marggraf, Gahn,*

Rouelle, Bergman, Lavoisier) aux essais sous le microscope *(Marggraf, Raspail, Teichman, Schiff, Serturner)*. Les découvertes géniales d'*Emich*, prennent ainsi, par constraste, plus de valeur: son œuvre est véritablement celle d'un pionnier.

M. le Président *A. Portevin* remercie M. *Clément Duval* de son exposé intéressant et pittoresque et donne la parole à son confrère M. *Jean Lecomte* qui fait une conférence générale sur le sujet: «*Infrarouge et structures minérales*».

Après un parallèle entre les méthodes et les problèmes offerts par la chimie organique et la chimie minérale, M. *Jean Lecomte* parle de la préparation des échantillons des composés solides: méthode des poudres, méthode des pastilles, méthode de Pimentel qui permet d'obtenir un dépôt de faible épaisseur et de déceler des phases fugitives.

Spectres de vibration des métalloïdes: cas du soufre S_8, du phosphore P_4, du diamant dont les maxima d'absorption tiennent à la structure cristalline et représentent les vibrations du réseau.

Absorption et réflexion des métaux: cas des substances présentant des phénomènes de photoconductivité: germanium, silicium, antimoniure d'indium; études généralement récentes, importantes du point de vue pratique et théorique.

Bandes d'absorption induites dans les molécules diatomiques:

— bandes induites par pression: cas de la molécule d'hydrogène;

— bandes induites par les champs électriques.

Spectres de rotation pure:

cas de HCl, NO, CO, H_2O.

Cas de l'eau:

A l'état liquide, il se produit des associations moléculaires entre les différentes molécules d'eau, de sorte que les vibrations fondamentales apparaissent à des positions différentes de celles qu'elles occupent à l'état de vapeur. Les vibrations fondamentales de la molécule d'eau liquide se placent près de 3450 (ν_1), 3580 (ν_2) et 1640 (ν_3) cm^{-1}. Mais le spectre d'absorption de l'eau varie avec la température et le mode de liaison de l'eau: cas des bromures et des chlorures métalliques diversement hydratés, du sulfate de cuivre hydraté, du gypse, des mélanges du sulfate de cuivre et du sulfate de zinc.

Exemples d'isomérie en chimie minérale:

Avec l'ammoniac (représentation pyramidale régulière, symétrie C_{3v}), se présente l'effet tunnel: passage de l'atome d'azote à travers le plan des atomes d'hydrogène pour occuper la position symétrique par rapport à ce plan.

Cas du cobalt-III trinitrotriammine, des azotures métalliques, des phosphines et arsines.

Etude des carbonates:

On peut caractériser d'après les spectres de poudre les différents carbonates de calcium (sur un milligramme de carbonate: calcite, aragonite, vatérite) et envisager une application possible à la géologie (modification de l'opinion sur l'origine de certaines grottes).

Conclusion:

M. *Jean Lecomte* insiste sur l'intérêt en chimie minérale des spectres d'absorption et de réflexion. La combinaison de la spectrographie infrarouge avec d'autres techniques (analyse chimique, rayons X, thermogravimétrie, etc.) permet d'obtenir des données de sûreté supérieure.

La séance est levée à 19 h 15.

Buchbesprechungen

John William Baker (Leeds): **Elektronentheorie der organischen Chemie.** Eine Einführung. Deutsche Übersetzung von Dr. *K. H. Schündehütte* (Leverkusen). Mit 10 Abb. u. 10 Tab., VII, 184 S. Stuttgart: Georg Thieme. 1960. Kart. DM 19,80.

Im Vorwort der im Jahre 1958 erschienenen englischen Originalausgabe finden sich folgende Sätze: „Dem Autor erschien es zweckmäßig, eine Darstellung dieses Gebietes zu geben, die sowohl *in den ersten Semestern des Studiums als auch in der Oberstufe höherer Lehranstalten verwendet* werden kann. Sie soll einerseits einen tieferen Einblick in die organische Chemie ermöglichen und ihren fesselnden Aufbau erkennen lassen, anderseits die Voraussetzungen schaffen, umfassendere Darstellungen und Veröffentlichungen durcharbeiten zu können." Und zur Erläuterung des von dem Referenten hervorgehobenen Satzes schreibt der Autor: „Eine Bemerkung zur Verwendung dieses Buches in der Oberstufe höherer Lehranstalten sei hier gestattet. Es soll dem Lehrer eine klare und zusammenhängende Darstellung des Stoffes ermöglichen... Nach einer Behandlung der Reaktionen der bekanntesten funktionellen Gruppen in organischen Verbindungen können die Mängel an den klassischen Strukturformeln aufgezeigt werden. Daraus ergibt sich dann ein Übergang zu den wesentlichen Aussagen der neueren physikalischen Theorie der Valenz über die modifizierenden Einflüsse der verschiedenen polaren Gruppen auf die Reaktionen der entsprechenden Moleküle."

Damit wird nicht nur die Aufgabe, die sich das Buch gestellt hat, sondern auch sein Inhalt umschrieben. Die Qualität folgt am besten aus der Tatsache, daß Prof. *C. K. Ingold* das gesamte Manuskript durchgesehen und dem Autor bisher unveröffentlichte Ergebnisse mitgeteilt hat, und der Autor auch anderen maßgebend an der Entwicklung des Gebietes beteiligten Professoren, wie *B. Lythgoe* und *F. L. Dainton*, für ihre kritische Mithilfe dankt.

Der Inhalt wird am besten durch Aufzählung der Kapiteleinteilung klargemacht:

I. Über chemische Bindungskräfte und die Natur chemischer Reaktionen.
II. Klassische Strukturformeln: Ihre Mängel und deren Korrektur. Der induktive Effekt.
III. Die physikalische Interpretation der Kovalenz.
IV. Der konjugative Effekt.
V. Nukleophile Substitutionsreaktionen an gesättigten Kohlenstoffatomen.
VI. Eliminierungsreaktionen unter Bildung von Olefinen.
VII. Additionen an ungesättigte Verbindungen.
VIII. Tautomerie: Umlagerungen in ungesättigten Systemen.

IX. Veresterung und Hydrolyse.
X. Die aromatische Substitution des Benzols und seiner einfachen Derivate.
XI. Umlagerungen in gesättigten Systemen.

Jedem Kapitel sind noch Angaben über umfassendere Werke zugefügt, die sich mit dem betreffenden Gegenstand befassen, wobei allerdings nur englische Beiträge berücksichtigt werden, wie auch in dem Buch die amerikanischen Arbeiten z. B. der Schule um *Hammet* oder *Winstein* zu kurz kommen. Der Referent muß es auch als Mangel betrachten, daß der in der Theorie der Reaktivität so wichtigen Stereochemie, z. B. den Konstellationsfragen, zu wenig Gewicht beigelegt wird. Aber das sind Einzelheiten, die nicht so schwer wiegen, um das Buch nicht auch in seiner jetzigen Form als äußerst erwünschte Bereicherung der deutschen Lehrbuchliteratur bezeichnen zu können und seine Erwerbung dem in Betracht kommenden Interessentenkreis auf das wärmste zu empfehlen. *F. Wessely*-Wien

B. Camber: **Oxosteroids.** The Use of Phenolic Hydrazides for Detection, Characterisation and Estimation. Mit 8 Abb., 12 Tab., VIII, 79 S. London: H. K. Lewis & Co. Ltd. 1960. Geb. 12s 6d net.

Die Auftrennung und quantitative Erfassung von Steroiden in Körperflüssigkeiten und Geweben sowie die Strukturaufklärung dieser Substanzen ist in den letzten Jahren immer mehr in den Vordergrund des Interesses getreten. Im Jahre 1955 hat *W. Zimmermann* in einer kleinen Monographie erstmalig zusammenfassend über die chemischen Bestimmungsmethoden der Steroidhormone in Körperflüssigkeiten berichtet. Der Verfasser des vorliegenden Werkes, der sich ein Dezennium mit Reaktionen zum Nachweis und zur Differenzierung von Steroiden beschäftigt hat, gibt nun eine Zusammenfassung der von ihm durchgeführten Versuche, wobei einleitend auf die Nachteile der bisherigen Methoden hingewiesen wird. Das Prinzip der hier beschriebenen Verfahren beruht auf der Reaktion der Carbonylgruppe der Oxosteroide mit einem Arylhydrazin oder Arylsäurehydrazid, wobei die entsprechenden Hydrazone gebildet werden. Unter den untersuchten Säurehydraziden erwies sich das Salicylsäurehydrazid am günstigsten, dessen Hydrazonverbindungen nach Behandlung mit Zinkacetat unterschiedliche Fluoreszenz zeigen. Ferner besteht die Möglichkeit, die gebildeten Hydrazone z. B. mit p-Dimethylaminoanilin zur Reaktion zu bringen und auf diese Weise Indoanilinfarbstoffe zu erhalten, die kolorimetrisch erfaßbar sind.

Die Fluoreszenz der Hydrazone einfacher Aldehyde und Ketone gestattet deren Differenzierung und quantitative Erfassung: während die Hydrazone der Aldehyde eine lebhafte Fluoreszenz zeigen, besitzen die entsprechenden Ketohydrazone nur eine geringe Blaufluoreszenz. Papierchromatographisch aufgetrennte Oxosteroide lassen sich durch die Methode in mindestens 6 bis 7 Gruppen differenzieren. So geben beispielsweise gesättigte oder aromatische 3- und 17-Oxosteroide (z. B. Dehydroepiandrosteron, Östron, Ätiocholane) bei einer Empfindlichkeit von 5 μg eine prächtige Blaufluoreszenz. Wichtig erscheint die Möglichkeit einer Trennung von Cortison und Prednisol: die 4 : 5 ungesättigten 3-Oxosteroide wie Cortison (bzw. auch Testosteron und Progesteron) geben eine ausgeprägte Gelbfluoreszenz (Empfindlichkeit 0,5 μg), die 1 : 2, 4 : 5 dien-3-on-Steroide wie z. B. Prednisol zeigen hingegen als Salicyloyl-Hydrazone eine schwache Blaufluoreszenz, die nach Behandlung mit Zinkacetat in Grün umschlägt. Aldosterone verhalten sich wie einfache Aldehyde, das heißt, die Hydrazone zeigen eine starke Gelbfluoreszenz, die

durch Zusatz von Zinkacetat nicht verändert wird. Die Methode gestattet ferner eine quantitative Erfassung der 3- und 17-Oxosteroide des Harnes nach salzsaurer Hydrolyse der Konjugate. Die Gesamtketosteroide des Harnes lassen sich hingegen am besten durch Reaktion ihrer Salicyloyl-Hydrazone mit p-Dimethylaminoanilin zu Indoanilinfarbstoffen kolorimetrisch erfassen.

Die Monographie, deren wesentlichster Inhalt hier kurz skizziert wurde, ist mit zahlreichen Versuchsergebnissen belegt, wobei verschiedene wichtige Ergebnisse in übersichtlicher Weise tabellarisch zusammengefaßt wurden. Überdies sind zahlreiche methodische Hinweise zu finden. Es darf schließlich noch darauf hingewiesen werden, daß sich die von *Camber* ausgearbeiteten Verfahren auch für histochemische Zwecke anwenden lassen, eine Tatsache, die bisher noch nicht in entsprechender Weise ausgewertet wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die Monographie für alle jene, die sich mit Problemen der Auftrennung und quantitativen Erfassung von Steroiden beschäftigen, als wertvolle Hilfe erweisen wird.

E. Kaiser-Wien

W. Lipp: **Histochemische Methoden.** Eine Sammlung. Lieferung VI und VII. München: R. Oldenbourg. 1955. Je Lief. DM 6.—.

Die vorliegende Lieferung VI beinhaltet die Beschreibung eines Kryostaten, Vorschriften zur histochemischen Bestimmung von α-Aminogruppen in Proteinen mit Hilfe von Ninhydrin und Alloxan, sowie eine ausführliche Darstellung der Diazonium- und Tetrazonium-Kupplungsreaktionen zum Nachweis aromatischer Aminosäuren.

Die Färbung histologischer Präparate mit gepufferten Farbstoffen wird in der Lieferung VII näher beschrieben. Angaben zur Durchführung der Biuret-Reaktion und der Millon-Reaktion zum histochemischen Nachweis von Peptidbindungen bzw. von Tyrosin vervollständigen diese Lieferung.

Der Text zeichnet sich durch seine Klarheit aus und die Wiedergabe der einzelnen Verfahren erlaubt jederzeit deren Durchführung auch von weniger Geübten.

W. Stöckl-Wien

Monographs on the Radiochemistry of Elements*

Die im folgenden angeführten weiteren Bändchen sind erschienen und können von „The Office of Technical Services — Department of Commerce — Washington 25, D. C. — U. S. A." bestellt werden:

NAS-NS-3006, *The Radiochemistry of Americium and Curium.* 62 Seiten, $ 0,75. Autoren: *R. A. Penneman* und *T. K. Keenan*, University of California, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico.

NAS-NS-3008, *The Radiochemistry of Rhodium.* 32 Seiten, $ 0,50. Autor: *G. R. Choppin*, Florida State University, Tallahassee, Florida.

NAS-NS-3009, *The Radiochemistry of Molybdenum.* 38 Seiten, $ 0,50. Autoren: *E. M. Scadden* und *N. E. Ballou*, U. S. Naval Radiological Defense Laboratory, San Francisco, California.

A. A. Benedetti-Pichler-New York

* Siehe Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 484.

Berichtigung

Zum Beitrag „Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VIII. Bestimmung der Alkoholtension von Äthanol-Wasser-Zinkchlorid-Lösungen" von *E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler* und Frau *Lányi J. Konkoly Thege* (diese Zeitschrift 1960, Heft 3, S. 405 bis 408) sind folgende Abbildungsunterschriften zu ergänzen:

Abb. 1. Alkoholtension des Systems Äthanol-Wasser-Zinkchlorid. *I* System Äthanol-Wasser, *II* Zinkchloridmolenbruch = 0,010, *III* Zinkchloridmolenbruch = 0,050, *IV* Zinkchloridmolenbruch = 0,100.

Abb. 2. Viskosität des Systems Äthanol-Wasser-Zinkchlorid. *I* System Äthanol-Wasser, *II* Zinkchloridmolenbruch = 0,010, *III* Zinkchloridmolenbruch = 0,050, *IV* Zinkchloridmolenbruch = 0,100.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52